МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33733— 2016

НЕФТЬ СЫРАЯ

Определение содержания воды методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 июля 2016 г. № 89-П)

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
Киргизия	KZ	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

(Поправка, ИУС 2—2019)

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 сентября 2016 г. № 1065-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33733—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 4928—12 «Стандартный метод определения содержания воды в нефтях методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру» («Standard test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration», IDT).

Стандарт разработан Подкомитетом ASTM D02.02/COMQ «Измерения углеводородов при приемо-сдаточных операциях (совместно ASTM-API)» Технического комитета D02 «Нефтепродукты, жидкие топлива и смазочные материалы») и Комитета API «Измерение нефти».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ИЗДАНИЕ (август 2019 г.) с Поправкой (ИУС 2—2019)

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

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 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Назначение и применение 2
6 Помехи 3
7 Аппаратура 3
8 Реактивы и материалы 4
9 Отбор проб и испытуемые пробы 4
10 Подготовка аппаратуры 6
11 Проверка калибровки оборудования 6
12 Проведение испытаний 7
13 Вычисления 7
14 Протокол испытаний 8
15 Устранение неисправностей и техническое обслуживание 8
16 Прецизионность и смещение 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам 11

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 СЫРАЯ

Определение содержания воды методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Crude oil. Determination of water content coulometric Karl Fischer titration method

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания воды в сырой нефти в диапазоне от 0,02 до 5,00 массовых или объемных процентов. Известно, что меркаптаны (RSH) и сульфиды (S^{-} или H_2S) в пересчете на серу мешают проведению испытаний по настоящему методу, но при содержании менее 500 мкг/г (ppm) помехи от этих соединений незначительны (см. раздел 6).

1.2 Настоящий стандарт можно использовать для определения содержания воды в диапазоне от 0,005 % масс. до 0,02 % масс., но влияние помех меркаптанов и сульфидов при таких концентрациях не определено. Для диапазона от 0,005 % масс. до 0,02 % масс. показатели прецизионности или смещения не установлены.

1.3 Для настоящего метода используют имеющиеся в продаже реактивы для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

1.4 Значения, установленные в единицах СИ, считают стандартными. В настоящем стандарте другие единицы измерения не используют.

1.5 *В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране труда, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.*

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

2.1 *Стандарты* ASTM[1)]:

ASTM D 1193—11, Specification for reagent water (Спецификация на реактив воду)

ASTM D 4057—12, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (API MPMS chapter 8.1) [Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов (API MPMS, раздел 8.1)]

ASTM D 4177—15a, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (API MPMS chapter 8.2) [Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов (API MPMS, раздел 8.2)]

ASTM D 5854—15, Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (API MPMS chapter 8.3) [Практика по смешиванию и работе с жидкими образцами нефти и нефтепродуктов (API MPMS, раздел 8.3)]

ASTM E 203—08, Test method for water using volumetric Karl Fischer titration (Метод определения содержания воды с использованием волюметрического титрования по Карлу Фишеру)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ACTM можно на сайте ACTM: www.asgost.e-ecolog.ru поддержки клиентов ACTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2.2 Стандарты API[2]:

MPMS Chapter 8.1, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (ASTM Practice D 4057) [Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов (Практика ASTM D 4057)]

MPMS Chapter 8.2, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (ASTM Practice D 4177) [Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов (Практика ASTM D 4177)]

MPMS Chapter 8.3, Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (ASTM Practice D 5854) [Практика по смешиванию и работе с жидкими образцами нефти и нефтепродуктов (Практика ASTM D 5854)]

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **аликвота** (aliquot): Небольшая порция от общего объема пробы, которую анализируют, предполагая, что она является представительной для всей пробы.

3.1.2 **проба** (sample): Порция, отбираемая из содержимого трубопровода, резервуара или другой системы, предназначенная для анализа в качестве представительного образца всей системы и помещенная в первичный контейнер.

3.1.3 **испытуемая проба** (test specimen): Представительная проба, отбираемая для анализа из первичного или промежуточного контейнера. Для анализа используют всю пробу.

4 Сущность метода

4.1 После гомогенизации пробы сырой нефти пробу для испытаний вводят в ячейку аппарата для титрования по методу Карла Фишера, в котором у анода кулонометрически генерируется йод по реакции Карла Фишера. После оттитровывания воды избыток йода определяют электрометрическим детектором конечной точки титрования и завершают титрование. На основании стехиометрии реакции один моль йода реагирует с одним молем воды, и таким образом можно определить количество воды.

4.2 Прецизионность настоящего метода в основном зависит от эффективности процедуры гомогенизации. Производительность смесителя, используемого для получения гомогенизированного образца, определяют по методике, приведенной в ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3). Если испытание выполняют на основании объема, то прецизионность метода в основном зависит от точности и повторяемости вводимого объема.

4.3 Используют две процедуры определения содержания воды в нефтях. При одной процедуре взвешенную пробу для испытания вводят в ячейку для титрования и определяют воду в процентах по массе (% масс.). Другая процедура предусматривает определение воды в нефти в процентах по объему (% об.) путем измерения объема нефти, вводимой в ячейку для титрования.

5 Назначение и применение

5.1 Определение точного содержания воды в образце нефти имеет большое значение при переработке, покупке и продаже или транспортировании нефти.

[2] Опубликовано в Руководстве по стандартам на нефтепродукты. Можно получить в American Petroleum Institute (API), 1220 L. St., NW, Washington, DC 20005-4070, gost.e-ecolog.ru

6 Помехи

6.1 Ряд веществ и классов соединений, вступающих в реакции конденсации или окислительно-восстановительные реакции, мешает определению содержания воды по методу Карла Фишера. В нефтях наиболее часто помехи вносят меркаптаны и сульфиды (не общая сера). При содержании меркаптанов и сульфидов менее 500 мкг/г (ppm) в пересчете на серу помехи от этих соединений незначительны. Большинство нефтей, включая нефть, классифицируемую как сернистая нефть, имеет содержание меркаптанов и сульфидов менее 500 мкг/г (ppm) в пересчете на серу. Более подробная информация о веществах, мешающих определению воды методом титрования по Карлу Фишеру, приведена в ASTM E 203.

6.2 Экспериментальная оценка влияния меркаптанов и сульфидов на титрование по Карлу Фишеру при содержании воды в диапазоне от 0,005 % масс. до 0,020 % масс. не проводилась. Однако при таком низком содержании воды помехи могут быть значительными при содержании меркаптанов и сульфидов менее 500 мкг/г (ppm) в пересчете на серу.

7 Аппаратура

7.1 Аппарат для титрования по методу Карла Фишера с электрометрическим детектированием конечной точки титрования. Прибор должен иметь отдельные отсеки для анодного и катодного реактивов. Инструкции по эксплуатации этих аппаратов предоставляет изготовитель и в стандарте не приведены.

7.2 Смеситель для гомогенизации пробы нефти

7.2.1 Неаэрирующий высокоскоростной смеситель с высоким напряжением сдвига

Смеситель должен обеспечивать требуемую эффективность гомогенизации в соответствии с методикой, приведенной в ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3). Объем пробы ограничен вместимостью смесителя, предлагаемого изготовителем.

7.2.2 Циркуляционный смеситель пробы

Устройство, аналогичное устройству, используемому с автоматическими пробоотборниками для проб нефти, при условии соответствия требованиям ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3).

7.3 Шприцы

Образцы проще всего вводить в ячейку для титрования с помощью точных стеклянных шприцев с фитингами Луэр Лок и иглами для подкожных инъекций соответствующей длины. Диаметры отверстий используемых игл должны быть по возможности минимальными, но достаточными для предотвращения проблем, возникающих в результате противодавления и засорения иглы при вводе испытуемой пробы. Размер шприца следует выбирать таким образом, чтобы объем испытуемого образца составлял не менее половины общего объема шприца. Длина иглы должна обеспечивать ввод испытуемой пробы ниже уровня поверхности жидкости в ячейке для титрования.

7.3.1 Шприцы для определения по массе

Для определения содержания воды по массе можно использовать шприц любого типа, обеспечивающий ввод испытуемой пробы без утечки. Размеры шприца должны обеспечивать его размещение на весах.

7.3.2 Шприцы для определения по объему

Для определения содержания воды по объему следует использовать сертифицированный шприц, обеспечивающий ввод объема пробы с точностью до 0,5 % от объема содержащейся пробы.

7.4 Весы для определения массы

Можно использовать любые аналитические весы с точностью и разрешением до 0,1 мг, обеспечивающие взвешивание до 100 г.

7.4.1 Весы для определения массы испытуемого образца, введенного в ячейку для титрования, должны быть откалиброваны.

Примечание 1 — Не следует использовать весы с движущимися элементами.

7.5 Ячейка для титрования

Солнечные лучи могут вызвать разложение йода в реактиве Карла Фишера, что может привести к получению недостоверных результатов. Это влияние можно уменьшить при использовании ячейки для титрования, изготовленной из непрозрачного материала.

8 Реактивы и материалы

8.1 Чистота реактивов

Следует использовать реактивы квалификации ч. д. а. или более высокой чистоты. Если нет других указаний, все реактивы должны соответствовать требованиям спецификации Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[3)], если они доступны. Можно использовать реактивы другой квалификации, если заранее установлено, что реактив имеет достаточно высокую чистоту и его использование не уменьшит точности результатов определения.

8.2 Чистота воды

Если нет других указаний, то ссылка на воду означает реактив вода типа IV по ASTM D 1193.

8.3 Ксилол квалификации ч. д. а. с содержанием воды не более 0,05 % (**Предупреждение** — Легковоспламеняющийся. Пары вредны для здоровья).

8.4 Реактив Карла Фишера

Используют стандартные, имеющиеся в продаже реактивы для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

8.4.1 Анодный и катодный реактивы не следует использовать после истечения срока годности, указанного изготовителем.

8.4.2 Необходимость замены анодного и катодного реактивов зависит от количества выполненных испытаний и количества ранее оттитрованной воды. Очень медленное титрование указывает на необходимость замены реактивов.

8.4.3 Анодный реактив

Смешивают шесть частей стандартного анодного реактива Карла Фишера с четырьмя частями ксилола. Можно использовать другие соотношения анодного реактива и ксилола, и они должны быть установлены в зависимости от конкретного реактива и аппарата. Прецизионность и смещение были установлены для соотношения шести частей реактива Карла Фишера и четырех части ксилола (**Предупреждение** — Огнеопасен, токсичен при вдыхании и попадании внутрь, следует избегать контакта с кожей).

8.4.4 Катодный реактив

Используют стандартный, имеющийся в продаже катодный реактив Карла Фишера (**Предупреждение** — Огнеопасен, может представлять опасность для жизни при вдыхании, попадании внутрь организма, абсорбируется кожей. Обладает канцерогенным действием).

8.4.5 Раствор для проверки калибровки

Раствор, соответствующий требованиям Национального института стандартов и технологий (NIST) и используемый для проверки калибровки прибора Карла Фишера. При отсутствии соответствующего контрольного раствора можно использовать чистую воду.

9 Отбор проб и испытуемые пробы

9.1 Контейнер для проб

Контейнер должен быть изготовлен из материала, который не смачивается водой, и оснащен герметичной крышкой или другим устройством для предотвращения загрязнения пробы от воздействия дождя или влаги.

9.1.1 При использовании неаэрирующего высокоскоростного смесителя с высоким напряжением сдвига контейнер для пробы должен иметь размеры, достаточные для обеспечения перемешивания в соответствии с 9.6 и соответствующие размерам контейнера для пробы, используемого при испытании смесителя на эффективность.

9.1.2 При использовании циркуляционного смесителя первичный контейнер для пробы должен обеспечивать непосредственное соединение со смесительной системой без использования промежу-

---

[3)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specificatios, American Chemical Society, Washigton, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Analar Snandards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

точного контейнера для пробы. Внутренние элементы должны обеспечивать циркуляцию жидкости и эффективную гомогенизацию пробы. Это можно выполнить с использованием распылительных насадок, диспергирующих трубок или других соответствующих приспособлений.

9.1.3 Подготовка контейнера для пробы

Используют чистый и сухой контейнер для пробы. Проверяют целостность уплотнений крышки контейнера для пробы.

9.2 Объем пробы

Для испытания требуется небольшой объем пробы (обычно не более 1 $см^3$), поэтому основное ограничение для объема пробы заключается в том, что он должен быть достаточным для обеспечения перемешивания в соответствии с 9.6.

9.3 Пробоотборные устройства

Пробоотборные линии и другие пробоотборные устройства, контактирующие с отбираемой жидкостью, должны быть изготовлены из материала, который не смачивается водой. Пробоотборники должны иметь такую конструкцию, чтобы вода не собиралась в отводах и углублениях. Могут быть предусмотрены специальные требования, установленные в методе отбора проб и приведенные в 9.5. Перед отбором пробы пробоотборные устройства должны быть продуты или очищены для предотвращения загрязнения пробы.

9.4 Хранение и обращение с пробой

Пробы должны быть соответствующим образом промаркированы и надежно защищены для предотвращения загрязнений. Пробы можно хранить в течение длительного времени при условии, что конструкция контейнера обеспечивает предотвращение попадания или выхода паров, и испытуемую жидкость можно повторно гомогенизировать. Для герметичных контейнеров дополнительные ограничения, связанные с условиями окружающей среды, не требуются.

9.5 Метод отбора пробы

Для получения пробы следует использовать представительные пробы, отбираемые в соответствии с ASTM D 4057 (API MPMS, раздел 8.1) и ASTM D 4177 (API MPMS, раздел 8.2).

9.5.1 Отбор проб вязкой нефти

При отборе проб вязких нефтей могут быть затруднения при перемешивании пробы и отборе испытуемой пробы. Смесительный аппарат может работать менее эффективно. Может быть трудно или невозможно отобрать и ввести точное количество испытуемого образца (см. раздел 15). Модификация оборудования или процедуры при необходимости может привести к недействительности показателей прецизионности настоящего метода. При этом требуется проверка любых изменений.

9.6 Перемешивание пробы

9.6.1 Для отбора представительной испытуемой пробы сначала необходимо гомогенизировать пробу. Для этого перемешивают пробу с использованием соответствующего смесителя в течение установленного времени.

9.6.2 Смеситель должен соответствовать требованиям по оценке гомогенизации в соответствии с ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3). При изменениях типа нефти, объема нефти в контейнере, формы контейнера или условий перемешивания (например, скорости и времени перемешивания) необходимо выполнить повторную оценку смесителя.

9.6.2.1 Для небольших контейнеров для пробы и объемов пробы в диапазоне от 50 до 500 $см^3$ можно использовать неаэрирующий высокоскоростной смеситель с высоким напряжением сдвига. Используют параметры, которые были признаны удовлетворительными для гомогенизации в соответствии с ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3).

9.6.2.2 При использовании больших контейнеров и объемов пробы более 500 $см^3$ условия перемешивания следует определять в соответствии с процедурами, аналогичными процедурам по ASTM D 5854 (API MPMS, раздел 8.3), но скорректированными для больших контейнеров и больших объемов проб.

9.6.2.3 Перед использованием следует убедиться, что смеситель чистый и сухой.

9.6.3 Значительное повышение температуры в процессе смешивания (более чем на 10 °С) может привести к потере воды или дестабилизации эмульсии. Записывают температуру пробы перед перемешиванием и после перемешивания.

9.6.4 Перемешивают пробу нефти непосредственно перед отбором испытуемой пробы, чтобы обеспечить гомогенность оставшейся пробы.

9.6.5 Выбирают количество испытуемой пробы по таблице 1 в зависимости от предполагаемого содержания воды.

Таблица 1 — Приблизительное количество испытуемой пробы в зависимости от предполагаемого содержания воды

Предполагаемое содержание воды, %	Количество образца, г или $см^3$	Титруемая масса воды, мкг
0,02—0,10	1,00	200—1000
0,10—0,50	0,50	500—2500
0,50—5,00	0,25	1250—12500

10 Подготовка аппаратуры

10.1 При подготовке и эксплуатации аппарата для титрования следуют инструкциям изготовителя.

10.2 Все узлы и соединения ячейки должны быть герметичными для предотвращения попадания атмосферной влаги в ячейку для титрования.

10.3 Анод

Добавляют соответствующую смесь ксилола и анодного реактива Карла Фишера до уровня, рекомендуемого изготовителем.

10.4 Катод

Добавляют катодный реактив Карла Фишера. Уровень этого реактива должен быть на 2—3 мм ниже уровня реактива в анодном отсеке или соответствовать рекомендациям изготовителя.

10.5 Включают питание титратора по методу Карла Фишера и запускают мешалку. Мешалка должна обеспечивать равномерное перемешивание. Оттитровывают остаточную влагу в ячейке для титрования до достижения конечной точки. Если время для достижения конечной точки слишком большое или очень высокий уровень фонового тока, то это может быть вызвано наличием влаги на внутренних стенках ячейки для титрования. Если это происходит, то выключают аппарат для титрования и осторожно, вращательными движениями жидкости в ячейке промывают внутренние поверхности стеклянного оборудования. Повторяют титрование по Карлу Фишеру до достижения конечной точки.

11 Проверка калибровки оборудования

11.1 Рабочие характеристики реактива со временем ухудшаются, поэтому требуется регулярная проверка качества реактива. Эту проверку можно выполнить, вводя известное количество контрольного раствора (чистой воды) в ячейку для титрования и подтверждая, что результат титрования соответствует введенному количеству. Рекомендуемая периодичность проверки зависит от времени ввода в эксплуатацию оборудования и времени введения свежего реактива. Обычно проверку выполняют после каждых десяти определений (см. 12.1.3). Если результат не соответствует допустимым пределам погрешности измерения, то заменяют анодный и катодный реактивы.

11.1.1 Определение количества пробы по массе

Вводят в шприц 10 мкл воды, не допуская образования пузырьков воздуха, удаляют салфеткой остатки воды на игле, взвешивают шприц с водой с точностью до 0,1 мг и определяют массу. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования, располагая кончик иглы ниже поверхности реактива. Сразу повторно герметизируют ячейку. Удаляют остатки реактива с иглы и снова взвешивают шприц с точностью до 0,1 мг. После достижения конечной точки записывают массу оттитрованной воды. Если результат не соответствует значению (10 000 ± 200) мкг, то заменяют анодный и катодный реактивы.

11.1.2 Определение количества пробы по объему

Вводят в шприц 10 мкл воды, не допуская образования пузырьков воздуха, удаляют салфеткой остатки воды на игле. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования, располагая кончик иглы ниже поверхности реактива. Сразу же повторно герметизируют ячейку. После достижения конечной точ-

ки записывают массу оттитрованной воды по показанию на аппарате для титрования по методу Карла Фишера. Если результат не соответствует значению (10 000 ± 200) мкг или соответствующему содержанию воды в процентах, то заменяют анодный и катодный реактивы.

12 Проведение испытаний

12.1 Определение массы пробы

12.1.1 Готовят аппарат для работы в соответствии с разделом 10.

12.1.2 Выбирают шприц соответствующей вместимости (см. 7.3 и таблицу 1). Сразу после процедуры перемешивания по 9.6 набирают в шприц не менее трех порций пробы и утилизируют их. Затем отбирают четвертую порцию, вытирают иглу насухо, взвешивают шприц с содержимым с точностью до 0,1 мг и вводят испытуемую пробу в реактив Карла Фишера ниже поверхности реактива в ячейке для титрования. Удаляют шприц и повторно взвешивают его с точностью до 0,1 мг. После достижения конечной точки записывают результат по показаниям прибора.

Примечание 2 — Если содержание воды в образце неизвестно, то рекомендуется начать процедуру с небольшой порции пробы для предотвращения слишком большого времени титрования и расхода реактивов. Далее при необходимости может быть выполнена корректировка количества аликвоты.

12.1.3 Периодически заменяют реактивы в соответствии с 8.4.

12.1.4 Для слишком вязких нефтей, которые трудно отобрать шприцем, помещают пробу в чистую сухую капельницу и взвешивают. Быстро переносят из капельницы необходимое количество пробы в ячейку для титрования. Повторно взвешивают капельницу. Титруют пробу по 12.1.2.

12.2 Измерение объема пробы

12.2.1 При измерении количества испытуемой пробы по объему измерение объема имеет решающее значение и особое внимание следует обратить на определение объема испытуемой пробы.

12.2.2 Следует соблюдать осторожность при заполнении шприца для предотвращения образования пузырьков газа. Наличие пузырьков газа в шприце может быть причиной помех. Склонность нефти к образованию пузырьков газа зависит от типа нефти и давления паров.

12.2.3 Готовят аппарат для работы в соответствии с разделом 10. Выбирают шприц соответствующей вместимости (см. 7.3). Сразу после процедуры перемешивания по 9.6 отбирают не менее трех порций пробы и утилизируют. Затем отбирают четвертую порцию, вытирают иглу насухо, переворачивают шприц и удаляют пузырьки из шприца, вытирают иглу и записывают объем нефти в шприце с точностью до 1 или 10 мкл. Вводят испытуемую пробу в реактив Карла Фишера ниже поверхности реактива в ячейке для титрования. После достижения конечной точки записывают результаты по показаниям прибора.

12.3 До представления результатов они должны быть сверены с требованиями повторяемости по 16.1.1.

12.4 Перед записью результатов необходимо проверить результаты по требованию повторяемости в соответствии с 16.1.1.

13 Вычисления

13.1 Вычисляют содержание воды, % масс., в пробе нефти по формуле

$$\text{Содержание воды} = \frac{W_1}{W_2}100, \quad (1)$$

где W_1 — масса оттитрованной воды, мкг;

W_2 — масса пробы, мкг.

13.2 Вычисляют содержание воды, % об., в пробе нефти по формуле

$$\text{Содержание воды} = \frac{V_1}{V_2}100, \quad (2)$$

где V_1 — объем оттитрованной воды, мкл (совпадает с массой в мкг/1000, определяемой по кулонометрическому титратору);

V_2 — объем пробы, мкл.

14 Протокол испытаний

14.1 Результат определения содержания воды в процентах по массе записывают с точность до 0,01 % масс.

14.2 Результат определения содержания воды в процентах по объему записывают с точностью до 0,01 % об.

15 Устранение неисправностей и техническое обслуживание

15.1 Выявление и устранение неисправностей

Для правильной эксплуатации прибора для титрования по методу Карла Фишера следуют инструкции изготовителя. Несмотря на то что прибор для титрования по методу Карла Фишера обычно обслуживается только изготовителем, пользователь может выполнять следующие процедуры.

15.1.1 Замена аккумуляторной батареи

Если питание прибора осуществляется от аккумуляторной батареи, то следуют рекомендациям изготовителя по замене батареи. Продолжительное использование прибора после снижения заряда батареи ниже уровня, установленного изготовителем, может привести к получению неудовлетворительных результатов.

15.1.2 Проверка калибровки

Проверку калибровки следует выполнять в соответствии с разделом 11. Проверяют срок годности контрольного раствора и реактивов, чтобы убедиться, что они не просрочены.

Если результаты прибора не соответствуют установленным допустимым пределам или прибор очень медленно достигает результата, выполняют следующие процедуры.

15.1.2.1 Заменяют реактивы электродов и повторно выполняют проверку калибровки.

15.1.2.2 Проверяют правильность подключения электродов.

15.1.2.3 Проверяют герметичность ячейки. Дрейф конечной точки является признаком негерметичности ячейки.

15.1.2.4 Обращаются к изготовителю.

15.1.3 Результаты не соответствуют предполагаемому диапазону

Если результаты не соответствуют предполагаемому диапазону, то это может быть вызвано следующими причинами.

15.1.3.1 Пузырьки газа и вовлеченные газы

При определении содержания воды по объему пузырьки газа и газы, вовлеченные испытуемым образцом, могут увеличить объем пробы в шприце и таким образом исказить истинный объем жидкого образца. Для минимизации этого влияния следует соблюдать осторожность при выборе шприца и объема испытуемой пробы при определении содержания воды в нефти. Также следует избегать избыточной гомогенизации пробы нефти, что может привести к вовлечению воздуха в пробу.

15.1.3.2 Недостаточное перемешивание

Следуют инструкциям изготовителя для обеспечения надлежащего перемешивания пробы для испытания. Недостаточное перемешивание может привести к неудовлетворительной повторяемости.

15.1.4 Вязкие нефти

Вязкие нефти могут вызвать затруднения при перемешивании и отборе испытуемой пробы.

15.1.4.1 Разбавление

Для растворения нефти можно использовать керосин, растворитель Стоддарда, толуол и ксилол (**Предупреждение** — Огнеопасен, токсичен при вдыхании и проглатывании, следует избегать контакта с кожей). Растворители смешивают с пробой нефти перед отбором аликвоты для испытания. Растворитель следует проверять на содержание воды и смешивать в пропорции, требуемой для нефти, с точностью не менее 0,5 % от общего объема.

15.1.4.2 Иглы для шприцев с большим диаметром внутреннего канала

Проблемы, связанные с отбором испытуемой пробы вязкой нефти в шприц, иногда можно снизить, используя иглы с большим диаметром внутреннего канала (калибр 14).

15.1.4.3 Нагревание

Нагревание аликвоты пробы может уменьшить вязкость образца. Температура пробы не должна быть выше 71,1 °С (160 °F).

15.2 Техническое обслуживание

Замена анодного и катодного реактивов и зарядка аккумуляторной батареи портативного прибора Карла Фишера являются частью планового технического обслуживания. Частота использования и типы анализируемых нефтей влияют на периодичность технического обслуживания.

15.2.1 Очистка ячейки

При загрязнении ячейки нефтью тщательно очищают анодную и катодную ячейки ксилолом или другим химическим веществом.

Примечание 3 — Не следует использовать ацетон или аналогичные кетоны.

15.2.2 Техническое обслуживание датчика

В некоторых случаях датчики следует возвращать изготовителю для периодической очистки.

Примечание 4 — Засорение фритты, разделяющей отсеки ячейки, может привести к неисправности в работе прибора.

Примечание 5 — Следует принимать соответствующие меры предосторожности для предотвращения касания датчиков детектора (следовать инструкциям изготовителя по соответствующему расположению датчиков с установленными промежутками). Необходимо обеспечить, чтобы экран на дне катодной ячейки имел зазор между ячейкой и стеклянным оборудованием генератора.

16 Прецизионность и смещение

16.1 Прецизионность настоящего метода испытаний установлена статистической обработкой результатов межлабораторных исследований[4)].

16.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Вводят пробу не менее двух раз и если при этом результаты не будут превышать установленное значение *r* (см. таблицу 2), записывают среднеарифметическое значение двух результатов. Если невозможно достичь значения *r* после выполнения пяти последовательных вводов пробы, необходимо выполнить процедуры устранения неисправностей оборудования (см. раздел 15).

Таблица 2 — Интервалы прецизионности

Содержание воды, % масс. или % об.	Повторяемость *r*		Воспроизводимость *R*	
	Масса	Объем	Масса	Объем
0,01	0,002	0,003	0,005	0,005
0,02	0,003	0,004	0,008	0,008
0,05	0,005	0,008	0,014	0,015
0,10	0,010	0,010	0,020	0,020
0,30	0,020	0,030	0,050	0,050
0,50	0,030	0,040	0,070	0,070
0,70	0,030	0,040	0,080	0,090
1,00	0,040	0,060	0,110	0,110
1,50	0,050	0,070	0,140	0,150
2,00	0,060	0,090	0,170	0,180

[4)] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1246.

Окончание таблицы 2

Содержание воды, % масс. или % об.	Повторяемость *r*		Воспроизводимость *R*	
	Масса	Объем	Масса	Объем
2,50	0,070	0,100	0,190	0,210
3,00	0,080	0,120	0,220	0,230
3,50	0,090	0,130	0,240	0,260
4,00	0,100	0,140	0,260	0,280
4,50	0,110	0,150	0,290	0,310
5,00	0,120	0,160	0,310	0,330

16.1.1.1 При определении содержания воды по массе *r* вычисляют по формуле

$$r = 0{,}040\ (X^{2/3}), \quad (3)$$

где X — среднеарифметическое значение для пробы с содержанием воды от 0,02 % масс. до 5,00 % масс.

16.1.1.2 При определении содержания воды по объему *r* вычисляют по формуле

$$r = 0{,}056\ (X^{2/3}), \quad (4)$$

где X — среднеарифметическое значение для пробы с содержанием воды от 0,02 % об. до 5,00 % об.

16.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. таблицу 2).

16.1.2.1 При определении содержания воды по массе *R* вычисляют по формуле

$$R = 0{,}105\ (X^{2/3}), \quad (5)$$

где X — среднеарифметическое значение для пробы с содержанием воды от 0,02 % масс. до 5,00 % масс.

16.1.2.2 При определении содержания воды по объему *R* вычисляют по формуле

$$R = 0{,}112\ (X^{2/3}), \quad (6)$$

где X — среднеарифметическое значение для пробы с содержанием воды от 0,02 % об. до 5,00 % об.

16.2 Смещение

16.2.1 Для образцов нефти, которые использовали для оценки прецизионности настоящего метода при выполнении круговых испытаний, не было выявлено значительного расхождения между среднеарифметическим значением содержания воды, полученным по настоящему методу, и предполагаемым содержанием воды (на основе количества добавленной воды) (см. сноску 4).

16.2.2 Помехи от меркаптановой серы соответствуют теоретической стехиометрии от 1 до 0,28, т. е. 1000 мкг/г (ppm) меркаптановой серы могут генерировать отклик, эквивалентный 280 мкг/г (ppm) воды по настоящему методу. Помехи от серы в H_2S соответствуют стехиометрии от 1 до 0,56, т. е. 1000 мкг/г (ppm) серы в сероводороде могут генерировать отклик, эквивалентный 560 мкг/г (ppm) воды по настоящему методу. Возможность применения корректировки измеренных содержаний воды по известным значениям содержания меркаптана/сульфида не определена.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 1193—11	—	*
ASTM D 4057—12 (API MPMS chapter 8.1)	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4177—15a (API MPMS chapter 8.2)	—	*
ASTM D 5854—15 (API MPMS chapter 8.3)	—	*
ASTM E 203—08	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:

- NEQ — неэквивалентный стандарт.

УДК 665.61:543.613.22:543.551.4:006.354 МКС 75.040

Ключевые слова: сырая нефть, определение содержания воды, метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Редактор *Д.А. Кожемяк*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Л.В. Софейчук*

Сдано в набор 21.08.2019. Подписано в печать 18.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru