ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 5275— 2009

НЕФТЕПРОДУКТЫ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Определение тиолов и других соединений серы (докторская проба)

ISO 5275:2003
Petroleum products and hydrocarbon solvents — Detection of thiols and other sulfur species — Doctor test
(IDT)

Издание официальное

БЗ 2—2009/692

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 1171-ст

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Закона Российской Федерации «О техническом регулировании»

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 5275:2003 «Нефтепродукты и углеводородные растворители. Определение тиолов и других серосодержащих веществ (докторская проба)» (ISO 5275:2003 «Petroleum products and hydrocarbon solvents — Detection of thiols and other sulfur species — Doctor test»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении А

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

© Стандартинформ, 2010

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Определение тиолов и других соединений серы (докторская проба)

Petroleum products and hydrocarbon solvents.
Detection of thiols and other sulfur species (doctor test)

Дата введения — 2011—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает качественный метод (докторская проба) определения тиолов (меркаптанов), сероводорода и элементной серы в углеводородных растворителях и нефтяных дистиллятах, используемых в качестве сырья и конечных продуктов. Кроме того, предварительный анализ позволяет определить присутствие пероксидов и фенольных соединений, которые делают невозможным использование настоящего стандарта в тех случаях, когда их содержание более следовых количеств. Дисульфиды углеводородов, при относительно высоком содержании (более 0,4 % масс.), также служат препятствием для проведения испытания, так как они вызывают потемнение водного слоя.

Примечания

1 Для настоящего стандарта обозначение «% масс.» используют для представления массовой доли вещества.

2 **Предупреждение** — Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Настоящий стандарт не ставит целью рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности, охраны здоровья, а также за определение и учет законодательных ограничений до применения настоящего стандарта.

Испытание может проходить успешно или неуспешно при пороговом значении концентрации тиола, которая зависит от исследуемого вещества. Метод часто используют взамен метода количественного определения содержания тиола.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты*:

ИСО 1995:1981 Ароматические углеводороды. Отбор проб

ИСО 3170 Нефтяные жидкости. Ручной отбор проб

ИСО 3171:1988 Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб из трубопроводов

ИСО 3696:1987 Вода для применения в аналитической лаборатории. Технические требования и методы испытания

* Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. В случае недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

Издание официальное

3 Сущность метода

Испытуемую порцию встряхивают с плюмбитом натрия и наблюдают за смесью. В зависимости от внешнего вида смеси делают вывод о наличии или отсутствии тиолов, сероводорода, элементарной серы или пероксидов. Присутствие тиолов может быть обнаружено добавлением после встряхивания сублимированной серы и наблюдением за внешним видом конечной смеси.

4 Реактивы и материалы

4.1 Если не оговорено иное, реактивы, указанные в 4.2—4.11, должны соответствовать аналитическим классам чистоты, вода должна соответствовать требованиям класса 3 ИСО 3696.

4.2 Тригидрат ацетата свинца [$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$] кристаллический.

4.3 Гидроксид натрия (NaOH) гранулированный.

4.4 Раствор плюмбита натрия (докторский): растворяют 25 г тригидрата ацетата свинца (4.2) в 200 см^3 воды, фильтруют и добавляют раствор 60 г гидроксида натрия (4.3) в 100 см^3 воды. Нагревают смесь на кипящей водяной бане в течение (30 ± 5) мин, охлаждают и доливают до 1000 см^3 водой.

Хранят раствор в плотно укупоренной бутылке и фильтруют перед использованием, если раствор недостаточно прозрачен.

4.5 Хлорид кадмия ($CdCl_2$) (см. 4.7, примечание).

4.6 Соляная кислота (HCl) концентрации приблизительно 36 % масс. (11 моль/дм^3).

4.7 Раствор хлорида кадмия: растворяют 100 г хлорида кадмия (4.5) в воде, добавляют 10 см^3 соляной кислоты (4.6) и разбавляют водой до 1000 см^3.

Примечание — **Предупреждение** — Хлорид кадмия токсичен. Он может быть токсичным отходом для окружающей среды.

В установившейся практике при анализе можно использовать раствор гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) в воде концентрации 50 г/дм^3, но так как сульфид натрия бесцветен, то для подтверждения удаления сероводорода (7.3) требуется свинцовая бумага.

4.8 Сера сублимированная («серный цвет») сухая; хранят в закрытой емкости.

4.9 Раствор йодида калия (KI).

Используют только свежеприготовленный (готовят ежедневно) раствор йодида калия в воде концентрации 100 г/дм^3.

4.10 Раствор уксусной кислоты (CH_3COOH).

Используют только свежеприготовленный (готовят ежедневно) раствор ледяной уксусной кислоты в воде концентрации 100 г/дм^3.

4.11 Раствор крахмала.

Используют только свежеприготовленный (готовят ежедневно) водный раствор крахмала концентрации 5 г/дм^3.

5 Аппаратура

5.1 Цилиндры для смешивания стеклянные, снабженные пробками, вместимостью 50 см^3.

5.2 Измерительные цилиндры стеклянные вместимостью 5 и 10 см^3.

5.3 Делительная воронка стеклянная, снабженная пробкой, вместимостью 50 см^3.

6 Отбор проб

6.1 Если не оговорено иное, отбор проб проводят в соответствии с процедурами, изложенными в ИСО 1995, ИСО 3170 или ИСО 3171 или стандартах (приложение А), в зависимости от типа исследуемого вещества и источника отбора проб.

6.2 Смешивают лабораторные пробы путем тщательного встряхивания перед отбором испытуемого образца. Соблюдают аккуратность, чтобы избежать увеличения давления паров в контейнере, если давление паров образца более 30 кПа при комнатной температуре в помещении лаборатории. По мере необходимости давление сбрасывают.

7 Порядок проведения испытания

7.1 Предварительное испытание

7.1.1 Определение фенольных соединений

Интенсивно встряхивают в течение 15 с в цилиндре для смешивания (5.1) 10 $см^3$ испытуемого образца и 5 $см^3$ 10%-ного масс. водного раствора гидроксида натрия (4.3), если предполагают, что испытуемый образец содержит фенольные соединения, которые являются ингибиторами окисления и могут влиять на оценку результатов испытания (окраска водного слоя). Наблюдают за интенсивностью окраски и используют это наблюдение при оценке результатов, полученных по 7.1.2. Если окраска интенсивная, то испытание по данному методу должно быть прекращено.

Примечание — Любую окраску, которая ярче бледно-желтой, считают интенсивной. Если получен желтый цвет, то заключение по последнему положению в таблице 1 может быть изменено в зависимости от интенсивности окраски.

7.1.2 Соединения серы и пероксиды

Помещают порцию испытуемого образца, равную 10 $см^3$, и 5 $см^3$ раствора плюмбита натрия (4.4) в цилиндр для смешивания (5.1) и интенсивно встряхивают в течение 15 с. Наблюдают за внешним видом смеси и продолжают процедуру в соответствии с указанным в таблице 1.

Таблица 1 — Наблюдения, полученные на предварительном испытании

Наблюдение	Заключение	Продолжение испытания в соответствии с подразделом
Быстро образуется черный осадок	Присутствует сероводород	7.3
Медленно образуется коричневый осадок	Возможно присутствуют пероксиды	7.2
Во время встряхивания раствор становится опаловым, затем темнеет	Присутствуют тиолы (меркаптаны) и/или элементарная сера	7.4
Не наблюдается изменений или образуется желтый цвет	Могут присутствовать тиолы	7.4

7.2 Пероксиды

Помещают порцию испытуемого образца 10 $см^3$ в цилиндр для смешивания (5.1) и добавляют 2 $см^3$ раствора йодида калия (4.9), несколько капель раствора уксусной кислоты (4.10) и несколько капель раствора крахмала (4.11). Интенсивно встряхивают в течение 15 с и наблюдают за водным слоем после осаждения. Голубой цвет водного слоя подтверждает наличие пероксидов в количестве, достаточном, чтобы признать испытание недействительным.

7.3 Сероводород

Если при проведении процедуры в соответствии с 7.1.2 образуется черный осадок, помещают свежую порцию испытуемого образца объемом 20 $см^3$ в делительную воронку (5.3), добавляют 1 $см^3$ раствора хлорида кадмия (4.7) и интенсивно встряхивают в течение 15 с. Позволяют осесть слоям, затем декантируют 10 $см^3$ неводного слоя в цилиндр для смешивания и повторяют процедуру в соответствии с 7.1.2. Если после первого промывания черный осадок не образуется, то продолжают процедуру в соответствии с 7.4 на промытой испытуемой порции с раствором плюмбита натрия. Если черный осадок еще образуется, то извлекают водный слой из делительной воронки, добавляют 0,5 $см^3$ свежего раствора хлорида кадмия и повторяют промывания и испытание. При использовании гидрокарбоната натрия необходимо обращаться к 4.7.

Образование черного осадка после двух промываний нежелательно, но если оно имеет место, то должна быть получена промытая порция испытуемого образца без сероводорода объемом, который после промывания обеспечит испытуемую порцию, равную 10 $см^3$, достаточную для испытания в соответствии с 7.1.2, а затем 7.4.

7.4 Тиолы

К смеси испытуемой порции с плюмбитом натрия, полученной как указано в 7.1.2 или 7.3, добавляют небольшое количество сублимированной серы (4.8), достаточное для того, чтобы покрыть поверхность между слоями жидкостей в цилиндре, но не более. Смесь интенсивно встряхивают в течение 15 с и

дают осесть в течение (60 ± 5) с. Содержимое цилиндра рассматривают на наличие коричневого или черного осадка. Если осадок образуется, это свидетельствует о наличии тиолов в концентрации, превышающей предельную для настоящего стандарта.

8 Оформление результатов

8.1 Если испытание должно быть завершено из-за влияния веществ, определяемых по 7.1, его результат записывают следующим образом: «Испытание недействительно — присутствуют вещества, мешающие оценить результаты испытания».

8.2 Если присутствуют пероксиды, определяемые по 7.2, записывают результат: «Испытание недействительно — присутствуют пероксиды».

8.3 Если во время встряхивания с раствором плюмбита натрия быстро образуется черный осадок, как указано в 7.1.2, записывают результат: «Докторская проба положительная — присутствует сероводород».

Если после удаления сероводорода образуется черный или коричневый осадок после добавления серы, как указано в 7.4, записывают результат: «Докторская проба положительная — присутствует сероводород и тиолы».

8.4 Если во время встряхивания, как указано в 7.1.2, раствор становится опаловым и затем темнеет, записывают результат: «Докторская проба положительная — присутствуют тиолы и/или элементная сера».

8.5 Если опаловая окраска появляется во время интенсивного встряхивания с раствором плюмбита натрия, а после добавления серы образуется черный или коричневый осадок, как указано в 7.4, записывают результат: «Докторская проба положительная — присутствуют тиолы».

8.6 Если после встряхивания, как указано в 7.1.2, не происходит никаких изменений или появляется только бледно-желтый цвет и не образуется осадка после добавления серы, как указано в 7.4, записывают результат: «Докторская проба отрицательная».

9 Прецизионность метода

Так как настоящий метод устанавливает только присутствие или отсутствие активных соединений серы выше пороговых значений, которые зависят от индивидуального состава испытуемых веществ, нет значений величин, с использованием которых можно установить прецизионность.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт;
- вид и полную идентификацию испытуемого образца;
- результат испытания (раздел 8);
- любое отклонение от приведенной процедуры, если не оговорено иное;
- дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица А.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 1995:1981	*
ИСО 3170	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб ГОСТ Р 52659—2006 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб
ИСО 3171:1988	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ИСО 3696:1987	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

УДК 662.6.001.4:006.354 ОКС 71.080.15 75.080 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефтепродукты, углеводородные растворители, тиолы, сера, плюмбит натрия, докторская проба

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 18.03.2010. Подписано в печать 19.04.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,60. Тираж 151 экз. Зак. 312.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru