НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

Методы определения хлорорганических соединений

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» ОАО («ВНИИНП»)

ВНЕСЕН Департаментом нефти и нефтепродуктов Минэнерго РФ

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта Российской Федерации от 9 марта 2004 г. № 143-ст

3 Настоящий стандарт представляет собой аутентичный текст стандарта АСТМ Д 4929—99 «Методы определения содержания хлорорганических соединений в нефти»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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 методов 1
4 Мешающие факторы 2
5 Чистота реактивов 2
6 Аппаратура 3
7 Реактивы и материалы 3
8 Отбор проб 3
9 Подготовка аппаратуры 4
10 Проведение испытания 4
11 Обработка результатов 4
Восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (Метод А)
12 Аппаратура 5
13 Реактивы и материалы 5
14 Подготовка аппаратуры 5
15 Проведение испытания 6
16 Обработка результатов 6
Сжигание и микрокулонометрическое титрование (Метод Б)
17 Аппаратура 7
18 Реактивы и материалы 7
19 Подготовка аппаратуры 8
20 Проведение испытания 8
21 Обработка результатов 9
22 Гарантия качества (QA)/контроль качества (QC) 10
23 Прецизионность и смещение (отклонение) 10
Приложение А Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний 12

Введение

Для нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности важно иметь единые методы определения органических хлоридов в нефти, особенно при передаче ее на хранение.

Наличие хлорорганических соединений является потенциально опасным для нефтеперерабатывающих процессов и выявляется в процессе очистки технологического оборудования, трубопроводов или резервуаров. Образовавшаяся в реакторах гидроочистки или риформинга соляная кислота приводит к коррозии оборудования.

Поправка к ГОСТ Р 52247—2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 17.5	В зоне сжигания поддерживают температуру приблизительно 500 ° С.	В зоне ввода поддерживают температуру приблизительно 500 ° С.

(ИУС № 12 2017 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

Метод определения хлорорганических соединений

Petroleum. Methods for determination of organic chlorides

Дата введения 2005—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает два метода определения хлорорганических соединений (свыше 1 мкг/г органически связанного хлора) в нефти:

А — перегонка, восстановление бифенилом натрия и потенциометрическое титрование;

Б — перегонка, сжигание и микрокулонометрическое титрование.

1.2 Сущность методов состоит в перегонке нефти до определения хлорорганических соединений с целью получения фракции нафты.

По содержанию хлорорганических соединений во фракции нафты оценивают их содержание в нефти.

Факторы, мешающие проведению испытания по данным методам, приведены в разделе 4.

1.3 Метод А устанавливает определение содержания хлорорганических соединений в промытой фракции нафты восстановлением бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием.

1.4 Метод Б устанавливает определение хлорорганических соединений в промытой фракции нафты сжиганием в среде кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием.

1.5 Правила техники безопасности при использовании методов А и Б устанавливает пользователь стандарта.

1.6 Значения, выраженные в принятых единицах СИ, следует считать стандартными. За единицу массовой доли принимают микрограммы хлорида на 1 г образца.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

АСТМ Д 86 Метод дистилляции нефтепродуктов

АСТМ Д 1193 Спецификация на воду — реактив

АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 6299 Руководство по применению статистических процедур обеспечения качества для оценки работы аналитических измерительных систем

Примечание — Оригиналы международных стандартов — во ВНИИКИ Госстандарта России.

3 Сущность методов

3.1 Перегоняют нефть для получения нафты, фракции, выкипающей до 204 °С (400 °F). Метод разгонки — по АСТМ Д 86.

Издание официальное

Фракцию нафты промывают щелочью и при необходимости промывку повторяют до полного удаления сероводорода. Фракцию нафты, не содержащую сероводорода, промывают водой до полного удаления неорганических соединений хлора.

3.2 Используют два метода определения хлорорганических соединений.

3.2.1 Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия (метод А)

Промытую фракцию нафты, выделенную из нефти, взвешивают и переносят в делительную воронку, содержащую реактив бифенил натрия в толуоле.

Реактив представляет собой химическое соединение натрия и бифенила в диметиловом эфире этиленгликоля, которое превращает органически связанные галогены в неорганические галоиды, при этом металлический натрий превращается в металлоорганическое соединение.

Избыток реактива разлагают подкислением смеси и фазы разделяют.

Водную фазу упаривают до 25—30 $см^3$, добавляют ацетон и проводят потенциометрическое титрование.

3.2.2 Сжигание и микрокулонометрическое титрование (метод Б)

Промытую фракцию нафты, выделенную из нефти, вводят в поток газа, содержащего приблизительно 80 % кислорода и 20 % инертного газа (аргона, гелия или азота).

Газ и образец пропускают через трубку для сжигания температурой приблизительно 800 °С. Органически связанный хлор превращается в хлориды и оксихлориды, которые затем попадают в ячейку для титрования, где они взаимодействуют с ионами серебра. Израсходованные таким образом ионы серебра восстанавливаются микрокулонометрическим титрованием.

Суммарный ток, требуемый для восстановления ионов серебра, пропорционален количеству хлора, присутствующего в испытуемых образцах.

3.2.3 При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}. \quad (1)$$

3.2.4 Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически следующим образом:

$$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^- . \quad (2)$$

3.2.5 Количество микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквивалентов иона хлора титруемого образца, поступающего в ячейку для титрования.

4 Мешающие факторы

4.1 Метод А

Мешающим фактором являются соли галоидоводородных кислот HBr и HJ, которые при титровании дают положительный сигнал.

4.2 Метод Б

Мешающим фактором являются соли галоидоводородных кислот HBr и HJ, которые при титровании также дают положительный сигнал, однако оксигалоиды HOBr и HOJ не осаждаются серебром. Так как оксигалоиды не участвуют в реакции, протекающей в ячейке для титрования, чувствительность определения уменьшается приблизительно на 50 %.

4.2.1 Метод Б применяют, если массовая доля общей серы в образце превышает массовую долю хлора не более чем в 10000 раз.

5 Чистота реактивов

5.1 Во всех испытаниях должны применяться химически чистые (х. ч.) реактивы.

Можно использовать реактивы другой квалификации при условии высокой степени чистоты, чтобы их использование не снизило точность результатов определения.

5.2 Чистота воды

Если нет иных указаний, ссылки на воду следует понимать как ссылку на дистиллированную или деионизированную воду, соответствующую воде типа III в спецификации АСТМ Д 1193.

6 Аппаратура

6.1 Колба для перегонки круглодонная из боросиликатного стекла вместимостью 1 дм^3 с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40.

6.2 Переходник Т-образный из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40.

6.3 Термометр АСТМ 2С (от минус 5 °С до плюс 300 °С) или 2F (от 20 °F до 580 °F).

6.3.1 Допускается применять другие устройства измерения температуры (термопары или термометры сопротивления) при условии, что они имеют ту же погрешность, что и ртутные стеклянные термометры.

6.4 Переходник для термометра из боросиликатного стекла с внутренним стеклянным шлифом 24/40.

6.5 Холодильник Либиха из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40.

6.6 Устройство соединительное вакуумное из боросиликатного стекла с отводом под углом 105°, со стеклянными шлифами 24/40.

6.7 Приемный цилиндр из боросиликатного стекла вместимостью 250 см^3 со стеклянным шлифом 24/40.

6.8 Проволочные зажимы для стеклянных шлифов из нержавеющей стали.

6.9 Сосуд для ледяной бани (сосуд для охлаждения) вместимостью 4 дм^3.

6.10 Медная трубка для теплообменника, охлаждающего воду холодильника, внешним диаметром 6,4 мм и длиной 3 м.

6.11 Электронагревательный кожух, Clas-Col Series O, объемом 1 дм^3, с мощностью верхнего нагревательного элемента 140 Вт, нижнего нагревательного элемента — 380 Вт.

6.12 Регуляторы нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока 10 А.

7 Реактивы и материалы

7.1 Ацетон, не содержащий соединений хлора.

Примечание — Осторожно. Чрезвычайно воспламеняем, может быть причиной пожара, опасен для здоровья.

7.2 Калия гидроокись, раствор 1 моль/дм^3 в дистиллированной или деионизированной воде.

Примечание — Осторожно. Может вызвать сильные ожоги кожи.

7.3 Вода в соответствии с 5.2.

7.4 Бумага фильтровальная, ватман № 41 или равноценная.

7.5 Смазка для запорного крана.

7.6 Толуол, не содержащий соединений хлора.

Примечание — Осторожно. Воспламеняем. Опасен для здоровья.

8 Отбор проб

8.1 Пробу отбирают по АСТМ Д 4057 или АСТМ Д 4177. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, не следует держать образцы открытыми больше, чем это необходимо.

Чтобы предотвратить потерю хлорорганических соединений или загрязнение образца при открытии контейнера, анализ следует проводить быстро, непосредственно после отбора из поставок крупными партиями.

Примечание — Осторожно. Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре.

8.2 Перед началом испытания и взятием образца пробу в контейнере тщательно перемешивают. Для некоторых проб необходимо нагревание, чтобы обеспечить полную гомогенность образца.

Примечание — При нагревании следует соблюдать осторожность, чтобы избежать потерь хлорорганических соединений.

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Всю стеклянную химическую посуду ополаскивают последовательно толуолом и ацетоном, затем сушат струей сухого газообразного азота. Взвешивают и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра. Собирают стеклянный аппарат для перегонки, герметизируют все шлифы смазкой (7.5) и проволочными зажимами во избежание ослабления соединений.

Положение термометра регулируют в Т-образном переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра был на уровне наивысшей точки нижней части внутренней стенки той части переходника, которая соединяется с холодильником.

Примечание — Схема, показывающая правильное положение термометра, приведена в АСТМ Д 86.

9.2 Медной трубке придают форму змеевика, оставляя пространство в центре, чтобы установить внутри сосуда для охлаждения приемный цилиндр.

С помощью поливинилхлоридной (ПВХ) трубки один конец медного змеевика соединяют с источником воды, а другой присоединяют к нижнему отводу охлаждающей рубашки холодильника Либиха. Верхний отвод холодильника присоединяют к сливу воды. Сосуд для охлаждения заполняют смесью лед — вода и пускают воду в холодильник. Температуру холодильника поддерживают ниже 10 °С.

10 Проведение испытания

10.1 500 $см^3$ испытуемого образца нефти помещают во взвешенную круглодонную колбу. Взвешивают колбу, заполненную нефтью, и записывают ее массу с погрешностью не более 0,1 г. Колбу присоединяют к аппарату для перегонки. Вокруг колбы помещают электронагревательный кожух и укрепляют снизу.

Электронагревательный кожух присоединяют к регуляторам нагрева. Включают нагрев и начинают перегонку до получения показания термометра 204 °С.

Нагрев регулируют так, чтобы скорость перегонки составляла приблизительно 5 $см^3$/мин.

При температуре 204 °С перегонку заканчивают, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр. Отключают регуляторы температуры и снимают с колбы нагревательный кожух. Взвешивают приемный цилиндр с дистиллятом и записывают массу.

10.1.1 Прецизионность и отклонение методов были определены только при применении ртутных стеклянных термометров. При применении альтернативных устройств измерения температуры их показания должны быть такими же, как и у ртутных термометров, так как альтернативные устройства измерения температуры могут показывать значения температуры с запаздыванием по сравнению с ртутными стеклянными термометрами, что следует учитывать при установлении выхода фракции нафты и момента окончания перегонки.

10.2 Фракцию нафты переносят из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают три раза равными объемами раствора гидроокиси калия 1 моль/$дм^3$. После этого нафту промывают три раза равными объемами воды.

Раствор гидроокиси калия удаляет сероводород, а вода удаляет следы неорганических хлоридов, присутствующих в сырой нефти или растворе щелочи, как загрязняющие примеси.

После завершения промывок фракцию нафты фильтруют, чтобы удалить оставшуюся воду, собирают в чистый стеклянный сосуд с притертой пробкой и определяют массовую долю хлорорганических соединений с помощью бифенила натрия и потенциометрического титрования или с помощью сжигания и микрокулонометрического титрования.

10.3 Для расчета плотности пробы нефти и фракции нафты отбирают по 10,0 $см^3$ каждого образца (используя мерную колбу вместимостью 10 $см^3$) и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

11 Обработка результатов

11.1 Выход фракции нафты f вычисляют по формуле

$$f = m_н / m_с, \quad (3)$$

где $m_н$ — масса собранной фракции нафты, г;

$m_с$ — масса образца нефти, г.

11.2 Плотность ρ, г/см^3, вычисляют по формуле

$$\rho = m/v, \qquad (4)$$

где m — масса образца, г;

v — объем образца, см^3.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БИФЕНИЛОМ НАТРИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ (МЕТОД А)

12 Аппаратура

12.1 Электроды

Для обеспечения точности метода решающими являются очистка и надлежащий уход за электродами. Необходимо следовать инструкциям изготовителя по уходу за электродами.

12.1.1 Электрод стеклянный общего назначения

Примечание — При непрерывном применении электроды рекомендуется один раз в неделю очищать хромовой смесью (Осторожно. Сильный окислитель; может вызывать сильные ожоги, признан канцерогенным) или другим сильно окисляющим очищающим раствором.

12.1.2 Электрод серебряный — хлорсеребряный, палочного типа или другой, позволяющий получить ту же точность определения.

12.2 Титратор потенциометрический, снабженный бюреткой вместимостью 5 см^3 или менее и магнитной мешалкой.

13 Реактивы и материалы

13.1 Ацетон, не содержащий соединений хлора (см. примечание к 7.1).

13.2 Бумага индикаторная «Конго красный».

13.3 2,2,4-триметилпентан (изооктан), х. ч. (см. примечание к 7.6).

13.4 Азотная кислота, раствор массовой долей 5 моль/дм^3.

160 см^3 концентрированной азотной кислоты растворяют в 200 см^3 воды и доливают до 500 см^3.

Примечание — Осторожно. Кислота коррозионно-агрессивна. Вызывает сильные ожоги.

13.5 2-пропанол, не содержащий соединений хлора (Осторожно. См. примечание к 7.1).

13.6 Нитрат серебра, стандартный водный раствор массовой долей 0,01 моль/дм^3.

13.7 Натрия бифенил, расфасованный в ампулы вместимостью 15 см^3. Для каждого анализа используют полностью содержимое одной ампулы. Одна ампула содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия.

Бифенил натрия оберегают от нагревания, но не охлаждают. Перед использованием реактив подогревают приблизительно до 50 °С и тщательно встряхивают, чтобы обеспечить однородность жидкости.

13.8 Толуол, не содержащий соединений хлора (см. примечание к 7.6).

14 Подготовка аппаратуры

14.1 Повторное покрытие серебряных — хлорсеребряных электродов

Очищают металлические поверхности пары серебряных — хлорсеребряных электродов мягким моющим средством и чистящим порошком.Ополаскивают электроды дистиллированной водой. Погружают металлические концы в насыщенный раствор хлорида калия.

Один электрод присоединяют к положительному полюсу батареи мощностью 1,5 Вт, а другой — к отрицательному. Несколько раз меняют полярность на несколько секунд, при этом каждый раз очищается и повторно покрывается рецепторный электрод, присоединенный к положительному полюсу.

При достаточном покрытии конец рецепторного электрода становится фиолетовым в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

15 Проведение испытания

15.1 Во избежание загрязнения при проведении испытания следует соблюдать чрезвычайную аккуратность.

Подготовку химической посуды проводят непосредственно перед определением хлоридов. Химическую посуду моют дистиллированной водой, затем ацетоном. Для запорного крана не применяют хлорсодержащие смазки, например полимерную смазку на основе трифторхлорэтилена.

15.2 Помещают 50 $см^3$ толуола в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ и добавляют содержимое одной ампулы реактива бифенила натрия. Смесь тщательно перемешивают кругообразным движением и добавляют около 30 г взвешенной с точностью до 0,1 г промытой фракции нафты, выделенной из нефти.

Для определения точной массы промытой нафты определяют массу емкости из-под образца. Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое кругообразным вращением.

Полученный раствор или суспензия должны быть сине-зеленого цвета. Если этой окраски нет, то добавляют содержимое еще одной ампулы реактива бифенила натрия до тех пор, пока раствор или суспензия не окрасится в сине-зеленый цвет.

15.3 После перемешивания смесь выдерживают 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 $см^3$ 2-пропанола и, аккуратно вращая, перемешивают при открытой делительной воронке до тех пор, пока цвет раствора не изменится от сине-зеленого до белого, что указывает на отсутствие свободного натрия.

Воронку закрывают и осторожно покачивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. Затем добавляют 20 $см^3$ воды и 10 $см^3$ раствора азотной кислоты массовой долей 5 моль/$дм^3$. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран.

С помощью индикаторной бумаги «Конго красный» проверяют водную фазу. Если бумага не синеет, то добавляют порциями по 5 $см^3$ раствор азотной кислоты массовой долей 5 моль/$дм^3$ до получения синего цвета.

15.4 Водную фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 $см^3$ изооктана, и хорошо встряхивают. Переносят водную фазу в стакан для титрования вместимостью 250 $см^3$.

Проводят второе экстрагирование смеси образца с изооктаном 25 $см^3$ воды, подкисленной несколькими каплями раствора азотной кислоты 5 моль/$дм^3$. Переносят второй экстракт в тот же стакан для титрования вместимостью 250 $см^3$. Раствор упаривают на горячей плитке до объема 25—30 $см^3$. Температуру плитки поддерживают несколько ниже температуры кипения жидкости.

Не допускается уменьшать объем экстракта менее 25 $см^3$, так как в этом случае может произойти потеря хлорорганических соединений.

15.5 Раствор охлаждают и добавляют 100 $см^3$ ацетона и титруют потенциометрически стандартным раствором нитрата серебра 0,01 моль/$дм^3$, используя систему стеклянного и серебряного — хлорсеребряного электродов.

Если имеется в наличии автоматический титратор, используют микробюретку вместимостью 5 $см^3$.

Если титрование выполняют с помощью pH-метра, управляемого вручную, то используют микробюретку вместимостью 5 $см^3$, которая дает точность показания до второго десятичного знака.

15.6 Для ручного титрования определяют конечную точку титрования путем построения кривых титрования, показывающих зависимость измеренного потенциала от объема использованного раствора нитрата серебра.

Для автоматического титратора конечную точку определяют из средней точки перегиба кривой титрования.

15.7 Проводят холостой опыт для каждой группы образцов, используя все реактивы, включая бифенил натрия, и проводя все операции анализа, за исключением ввода образца.

16 Обработка результатов

16.1 Массовую долю хлорорганических соединений X, мкг/г, во вракции нафты вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1) C_B \, 35460}{m_н}, \qquad (5)$$

где V_2 — объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/дм^3, израсходованный на титрование испытуемого образца, см^3;

V_1 — объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/дм^3, израсходованный для холостого опыта, см^3;

C_B — массовая доля раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

$m_н$ — масса испытуемого образца, г;

35460 — коэффициент пересчета.

16.2 Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти можно получить, умножая содержание хлорорганических соединений во фракции нафты (16.1) на выход фракции нафты (11.1).

СЖИГАНИЕ И МИКРОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД Б)

17 Аппаратура

17.1 Печь для сжигания электрическая температурой 800 °С для окисления хлорорганических соединений.

17.2 Трубка для сжигания (пиролизная трубка) из кварца, изготовленная так, чтобы обеспечить перенос полностью испарившегося образца из зоны ввода в зону окисления с помощью инертного газа, где он смешивается с кислородом и сгорает.

Вход в трубку должен иметь мембрану для ввода образца шприцем и боковые ответвления для ввода кислорода и инертного газа. Центральная зона должна быть достаточного объема, чтобы обеспечить полное окисление образца.

17.3 Ячейка для титрования снабжена: парой «измерительный электрод — электрод сравнения» для обнаружения изменений в массовой доле ионов серебра; парой генераторных электродов «анод — катод» для поддержания постоянной массовой доли ионов серебра; входным отверстием для ввода газообразного образца из пиролизной трубки.

Измерительный и анодный электроды и электрод сравнения должны быть серебряными. Катодный электрод должен быть из платиновой проволоки.

Электрод сравнения наполовину погружен в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра. Электролит представляет собой 70 %-ный раствор уксусной кислоты в воде.

17.4 Микрокулонометр с регулятором переменного усиления и смещения для измерения разности потенциалов пары «измерительный электрод — электрод сравнения» и сравнения этого потенциала с потенциалом смещения, а также для передачи усиленной разности потенциалов паре генераторных электродов «рабочий — вспомогательный электрод» для восстановления титранта.

Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования этого выходного сигнала непосредственно в нанограммы или микрограммы определяемого хлорида.

17.5 Шприц для отбора проб

Для отбора образца используют микрошприц вместимостью 50 мкл, обеспечивающий подачу от 5 до 50 мкл образца в пиролизную трубку. Для достижения зоны ввода рекомендуется использовать иглу длиной 7,62 или 15,24 мм (3 или 6 дюймов соответственно). В зоне сжигания поддерживают температуру приблизительно 500 °С.

17.6 Чтобы обеспечить медленный ввод образца в трубку для сжигания с постоянной скоростью ввода, можно использовать шприц-насос или ручное дозирующее устройство. Скорость ввода не должна превышать 0,5 мкл/с.

18 Реактивы и материалы

18.1 Кислота уксусная ледяная (см. примечание к 13.4).

18.2 Аргон, гелий, азот или двуокись углерода высокой степени чистоты, используемые в качестве газа-носителя.

Примечание — Газы обычно хранят в баллонах под высоким давлением. При утечке эти газы также снижают содержание кислорода в окружающем воздухе.

18.3 Раствор электролита для ячейки — уксусная кислота 70 %-ная.

Смешивают 300 см^3 воды (5.2) с 700 см^3 ледяной уксусной кислоты (18.2) и хорошо перемешивают.

18.4 Хлорбензол, исходный стандартный раствор 1000 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вводят 1,587 г хлорбензола и доводят до метки, доливая 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

Примечание — Точную массовую долю хлорбензола C_c, мг/дм^3, можно определить по формуле

$$C_c = \frac{m_{хб}\, m_1\, 2000}{m_2}, \qquad (6)$$

где $m_{хб}$ — масса взятого хлорбензола, мг;
m_1 — атомная масса хлора;
m_2 — молекулярная масса хлорбензола.

18.5 Хлорбензол, стандартный раствор 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вводят 1,0 см^3 исходного раствора хлорбензола (18.4) и доводят объем до метки, доливая 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

18.6 Хлорбензол, х. ч.

18.7 Регулятор подачи кислорода и газа-носителя двухступенчатый.

18.8 Изооктан, 2,2,4-триметилпентан, х. ч.

18.9 Кислород высокой степени чистоты, используемый в качестве реагента.

18.10 Ацетат серебра, порошок, очищенный, для насыщенного раствора электрода сравнения.

19 Подготовка аппаратуры

19.1 Устанавливают аппаратуру (раздел 17) в соответствии с инструкциями изготовителя.

19.2 Рабочие условия следующие:

Расход кислорода, см^3/мин 160
Расход газа — носителя, см^3/мин 40

Температура печи, °С:
зона ввода 700
центральная и зоны выхода 800

Микрокулонометр:
напряжение смещения, мВ . . . . . 240—265
коэффициент усиления . . . . . ~1200

19.3 Оптимизируют напряжение смещения нулевой точки ячейки титрования введением непосредственно в ячейку для титрования 30 мкл воды (5.2), используя шприц с иглой длиной 15,2 мм.

Вновь регулируют напряжение смещения нулевой точки, чтобы свести к минимуму эффект разбавления.

20 Проведение испытания

20.1 Шприц вместимостью 50 мкл аккуратно, чтобы не образовалось пузырьков, заполняют приблизительно 30—40 мкл образца промытой фракции нафты. Затем перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке, кратной 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. После введения образца снова перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости опустился на соответствующую отметку, кратную 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. Разность показаний этих объемов равна объему введенного образца.

20.2 Альтернативно количество введенного образца определяют по разности масс шприца до и после введения образца. Этот метод обеспечивает бóльшую точность, чем метод отсчета по объему, при условии, что используют весы с погрешностью взвешивания ±0,01 мг и аккуратно обращаются со шприцем, чтобы получить удовлетворительную повторяемость результатов взвешивания.

20.3 Образец вводят в трубку для пиролиза со скоростью не более 0,5 мкл/с.

20.4 При содержании хлоридов менее 5 мкг/г на результат испытания существенное влияние оказывает значение, полученное в холостом опыте «игла — мембрана». Для улучшения точности необходимо вставить иглу шприца в горячую зону системы ввода и выждать, пока будет оттитрован холостой опыт (игла — мембрана), до впрыскивания испытуемого или стандартного образца.

20.5 Для проб с концентрацией хлора более 25 мкг/г нужно вводить только 5,0 мкл образца.

20.6 Проверяют готовность системы к определению, анализируя стандартный раствор (18.5), который титруют каждые 4 ч. Система готова к испытаниям, если результаты определения содержания хлора не хуже 85 % установленного для стандартного образца.

20.7 Повторяют процедуру измерения на стандартном растворе не менее трех раз.

20.8 Ежедневно проверяют систему, проводя холостой опыт с изооктаном (18.8).

Вычитают значение результата холостого опыта из значения результатов, полученных как для испытуемого образца, так и стандартного раствора. Как правило, значение в холостом опыте при проверке системы составляет менее 0,2 мкг/г хлорида при однократном проведении холостого опыта (20.4).

21 Обработка результатов

21.1 Массовую долю хлорорганических соединений X, мкг/г, во фракции нафты рассчитывают в соответствии с 21.1.1, 21.1.2.

21.1.1 Для микрокулонометров, на которых снимают показания непосредственно в нанограммах хлорида, массовую долю хлорорганического соединения вычисляют по формуле

$$X = \frac{A}{V \rho K} - \frac{B}{V \rho K} \qquad (7)$$

или

$$X = \frac{A}{m K} - \frac{B}{m K}, \qquad (8)$$

где A — показание по шкале анализатора для испытуемого образца;

B — показание по шкале анализатора в холостом опыте;

V — введенный объем испытуемого образца, мкл;

ρ — плотность испытуемого образца, г/см^3 (10.3);

m — масса образца, мг;

K — коэффициент пересчета — отношение массовой доли хлорорганического соединения, определенного в стандартном растворе, к известной массовой доле хлорорганического соединения в стандартном растворе минус значение, полученное в холостом опыте при проверке системы

$$K = \frac{B_1}{V \rho C_c} - \frac{B}{V \rho C_c}, \qquad (9)$$

где B_1 — показание по шкале анализатора для стандартного раствора хлорбензола, мкг/г;

C_c — массовая доля хлорорганического соединения в стандартном растворе, мг/дм^3 (18.5).

21.1.2 Для микрокулонометров с непрерывной записью сигнала на регистрирующем устройстве массовую долю хлорорганического соединения вычисляют по формуле

$$K = \frac{S \Pi 0{,}367}{R Y m K} - B, \qquad (10)$$

где S — площадь в соответствующих единицах, указанных в инструкции к аппарату;

П — сигнал, характеризующий чувствительность записывающего устройства по полной шкале, мВ;

$$0{,}367 = \frac{(35{,}45 \text{ г Cl/г-экв.}) (10^{-3} \text{ А/мВ}) (10^6 \text{ мкг/г})}{(96500 \text{ кулонов/г-экв.})};$$

R — сопротивление, Ом;

Y — эквивалент площади для срабатывания по всей шкале на регистрирующем устройстве в единицах секунда — площадь в секунду;

m — масса образца, г;

K — коэффициент пересчета;

B — показание по шкале анализатора в холостом опыте при проверке системы, мкг/г Cl.

21.2 Массовую долю хлорорганического соединения в исходной пробе нефти получают умножением содержания его во фракции нафты (21.1) на выход фракции нафты (11.1).

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

22.1 Контроль качества испытаний (QC) при анализе контрольного образца проводят для оценки правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

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

22.1.2 Если протоколы QA/QC не основаны на установленных условиях испытания, то для QA/QC следует использовать приложение А.

22.2 Пользователи данного метода испытания, одна или более сторон, заключающих контракт, должны согласовать применение приложения А.

23 Прецизионность и смещение (отклонение)

23.1 Прецизионность методов

23.1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение последовательных результатов определений, полученных одним и тем же исполнителем, на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях, на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должно превышать следующие значения более чем в одном случае из двадцати:

23.1.1.1 Метод А

При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение r вычисляют по формуле

$$r = 0{,}3[X]^{0{,}64}, \qquad (10)$$

где X — массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

23.1.1.2 Метод Б

При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение r вычисляют по формуле

$$r = 0{,}7[X]^{0{,}6}. \qquad (11)$$

23.1.2 Воспроизводимость

Расхождение двух единичных и независимых результатов испытания, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени, не должно превышать следующие значения более чем в одном случае из двадцати:

23.1.2.1 Метод А

При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение R вычисляют по формуле

$$R = 1{,}1[X]^{0{,}36}, \qquad (12)$$

где X — массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

23.1.2.2 Метод Б

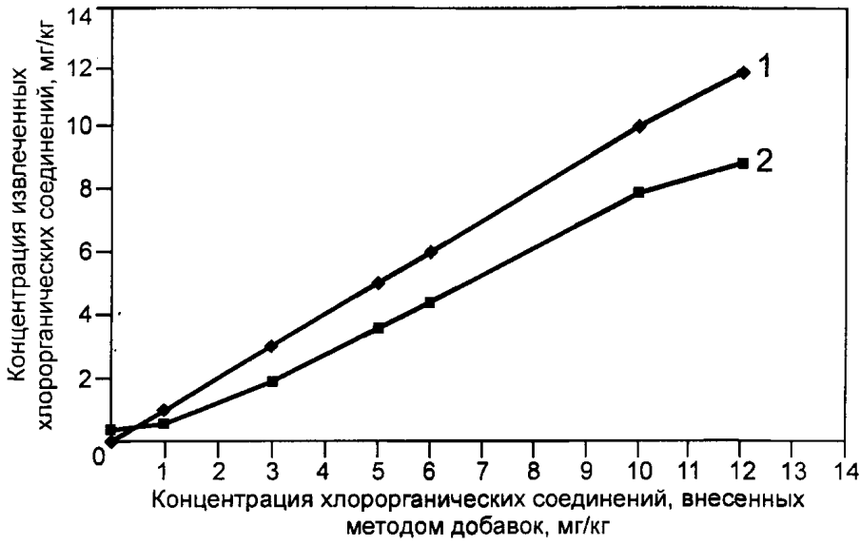
При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение R вычисляют по формуле

$$R = 1{,}0[X]^{0{,}71}. \qquad (13)$$

23.2 Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) для методов А и Б было продемонстрировано выполнением анализа с использованием известных концентраций различных хлорорганических соединений, введенных методом добавок в различные нефти, значения которых оказались меньше истинного значения. Это происходит, потому что не все летучие компоненты перегоняются из нефти в условиях этого метода испытания.

Степень этого отклонения показана на рисунке 1, где в виде графика приведены значения концентраций извлеченных хлоридов в сопоставлении с известным содержанием хлорорганических соединений, введенных методом добавок.



1 — ожидаемая массовая доля хлорорганических соединений; *2* — измеренная массовая доля извлеченных хлорорганических соединений

Рисунок 1 — Отклонение измеренных концентраций хлорорганических соединений от концентраций хлорорганических соединений, внесенных методом добавок

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний

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

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

А.3 Для установления статуса статистического контроля всего процесса испытания регистрируют результаты QC и анализируют с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры, например по АСТМ Д 6299.

Причины появления любых выпадающих данных должны быть исследованы. Результаты исследования могут, но необязательно, указать на необходимость повторной градуировки прибора.

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

Обычно контрольный образец для QC следует анализировать перед каждым испытанием проб. Частоту QC следует увеличить, если повседневно анализируется большое количество образцов. Однако, если наглядно видно, что испытание находится под статистическим контролем, можно уменьшить частоту испытания QC. Прецизионность результатов испытаний контрольного образца для QC должна периодически поверяться по показателям прецизионности метода АСТМ, чтобы убедиться в качестве получаемых данных.

А.5 Рекомендуется, по возможности, выбирать тип контрольного образца, представительного 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.

ОКС 75.040 А29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефть, нафта, кулонометрическое титрование, потенциометрическое титрование, хлорорганические соединения

Изменение № 1 ГОСТ Р 52247—2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12.12.2006 № 299-ст

Дата введения 2007—02—01

Предисловие. Пункт 3 изложить в новой редакции:

«3. Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Д 4929—04. При этом дополнительные положения, учитывающие потребности национальной экономики Российской Федерации и особенности российской национальной стандартизации, приведенные в пунктах 1.1, 1.7, 3.2, 3.2.6, 4.3, 8.1 и разделе 2, выделены одиночной вертикальной линией, расположенной справа от текста, в разделах 24—30 и приложении Б — выделены курсивом».

Пункт 1.1. Заменить слово: «два» на «три»;

дополнить абзацем и примечанием:

«В — перегонка, рентгенофлуоресцентное определение.

Примечание — Метод В «рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия» является отечественной разработкой и предусматривает использование отечественной аппаратуры».

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.7:

«1.7 Метод В устанавливает определение массовой доли хлорорганических соединений во фракции нафты в прямой зависимости интенсивности линии хлора в спектрах рентгеновской флуоресценции от концентрации хлорорганических соединений».

Раздел 2 дополнить ссылками:

«ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

Пункт 3.2. Заменить слово: «два» на «три».

Пункт 3.2.2. Третий абзац. Заменить слова: «для сжигания температурой» на «для сжигания с температурой», «хлориды и оксихлориды» на «хлориды или оксихлориды»;

(Продолжение см. с. 16)

пункт дополнить абзацами:

«Суммарный ток, требуемый для восстановления ионов серебра, пропорционален количеству хлора, присутствующего в испытуемых образцах.

При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}. \quad (1)$$

Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически следующим образом:

$$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-. \quad (2)$$

Количество микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквивалентов иона хлорида титруемого образца, поступающего в ячейку для титрования».

Пункты 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 исключить.

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.2.6:

«3.2.6 Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В)

В выделенную и подготовленную по 3.1 фракцию нафты вводят внутренний стандарт — раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 млн$^{-1}$. Непосредственно перед проведением измерения наливают образец в две кюветы, закрывают пленкой и, последовательно помещая кюветы в спектрометр, проводят измерения. Регистрируют результаты измерения, полученные в двух кюветах. Рассчитывают результат единичного испытания как среднеарифметическое значение измерений, полученных последовательно в двух кюветах. Рассчитывают массовую долю хлора, входящего в хлорорганические соединения в нафте как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3:

«4.3 Метод В

Для метода В мешающие факторы отсутствуют».

Пункт 8.1 дополнить абзацем:

«Допускается при применении метода В отбор проб производить по ГОСТ 2517».

Пункт 14.1. Второй абзац. Заменить значение: 1,5 Вт на 1,6 Вт.

Пункт 17.5. Заменить слова: «7,62 или 15,24 мм» на «76,2 или 152,4 мм».

Пункт 18.4. Примечание. Заменить слова: «массовую долю хлорбензола» на «концентрацию хлора в растворе хлорбензола».

Пункт 21.1.1. Формулу (9) и экспликацию изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 17)

$$« K = \frac{B_1}{V\rho C_c^{'}} - \frac{B}{V\rho C_c^{'}}, \quad (9)$$

где B_1 — показание по шкале анализатора для стандартного раствора хлорбензола, мкг/г;

$C_c^{'}$ — концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола (18.5), мг/дм^3».

Пункт 21.2. Заменить слова: «хлорорганического соединения» на «хлорорганических соединений».

Раздел 23. Формулы (10) — (13) изложить в новой редакции:

$$r = 0{,}32\ (X + 0{,}33)^{0{,}644} \quad (11)$$

$$r = 1{,}01\ (X - 0{,}17)^{0{,}467} \quad (12)$$

$$R = 0{,}7\ (X + 0{,}33)^{0{,}644} \quad (13)$$

$$R = 1{,}32\ (X - 0{,}17)^{0{,}467} \quad (14).$$

Стандарт дополнить разделами — 24—30:

«РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ВОЛНОДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ (МЕТОД В)

24 Аппаратура

24.1 Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр с вакуумированной спектрометрической частью в комплекте с компьютером класса не ниже IBM PC AT 386—586, включая программное обеспечение по проведению количественного анализа

24.2 Весы лабораторные 2-го класса точности.

24.3 Стаканчики для взвешивания любого типа или колбы со шлифом вместимостью не менее 50 см^3.

24.4 Пипетки вместимостью 5, 10, 20 см^3 2-го класса.

24.5 Пипетка-дозатор вместимостью 0,1—1,0 см^3.

24.6 Цилиндр вместимостью 250, 500 см^3.

24.7 Ультразвуковая баня любого типа.

24.8 Кюветы жидкостные фирмы «Спектрон» вместимостью 1 см^3.

Примечание — Допускается применять другую аппаратуру, не снижающую точность метода, указанную в разделе 30.

25 Реактивы и материалы

25.1 Изооктан, х.ч., не содержащий соединений хлора.

25.2 Хлорбензол, стандартные образцы ГСО 3308—85 или ГСО 7142—95.

25.3 Стандартный образец с массовой долей висмута [1], 5000 млн$^{-1}$ висмута (внутренний стандарт).

(Продолжение см. с. 18)

25.4 Пленка полиэтилентерефталатная марки ПЭТ-КЭ толщиной 5 мкм.

25.5 Спирт этиловый ректификованный технический, не содержащий соединений хлора.

25.6 Моющее средство, не содержащее соединений хлора.

Примечание — Допускается применять другие реактивы и материалы, не снижающие точность метода, указанную в разделе 30.

26 Подготовка аппаратуры

26.1 Подготовка спектрометра

26.1.1 Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

26.1.2 Для контроля работы анализатора используют твердотельный контрольный образец KO-GR, поставляемый в комплекте со спектрометром. Контрольный образец KO-GR — керамический диск, содержащий хлор и другие элементы (Mo, Rb, Ge, Cu, Cr, Fe, Ca, S, Si). Контрольный образец KO-GR используют для проверки работоспособности прибора на аналитической линии хлора при включении и в процессе измерения градуировочных и испытуемых образцов. Информация о полученном значении интенсивности сигнала хлора в контрольном образце KO-GR и результате сравнения с интенсивностью аналитической линии хлора предыдущего испытания KO-GR автоматически регистрируется в списке измерений контрольного образца. Допустимым считается изменение интенсивности аналитической линии хлора в образце KO-GR не более чем на 10 %. При превышении указанного значения необходимо убедиться в исправности спектрометра.

26.1.3 В таблице 1 приведены условия измерения содержания хлора в контрольном образце KO-GR, градуировочных и испытуемых образцах.

Таблица 1 — Условия проведения измерений массовой доли хлора в контрольном образце KO-GR, градуировочных и испытуемых образцах (рабочие параметры спектрометра: кристалл-анализатор C002; ток 4,0 мА; напряжение 40 кВ)

Элемент и соответствующая ему характеристическая линия в спектре рентгеновской флуоресценции	Длина волны характеристической линии, нм	Экспозиция, с, при испытании	
		образца KO-GR	образца градуировочного или испытуемого
Хлор, Cl Ka	0,4729	30	100
Висмут, Bi Ma	0,5120	—	100
Фон	0,4830	—	50

(Продолжение см. с. 19)

26.2 Подготовка кювет и пипеток

26.2.1 Для очистки кюветы помещают на 5—7 мин в ультразвуковую баню с раствором моющего средства (25.6). После ультразвуковой обработки кюветы промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем высушивают на воздухе.

Примечание — Очистка кювет является одним из решающих факторов в обеспечении точности метода, поэтому необходимо точно следовать указаниям по их подготовке к использованию.

26.2.2 Очистка пипеток проводится трехкратной промывкой раствором моющего средства (25.6). После этого пипетку ополаскивают дистиллированной водой и этиловым спиртом и высушивают.

27 Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику в диапазоне массовой доли хлора от 0 до 50 млн$^{-1}$ строят с использованием шести градуировочных образцов (ГО-1 — ГО-6), приготовленных из шести градуировочных растворов (ГР-1 — ГР-6).

27.1 Приготовление градуировочных растворов

27.1.1 Приготовление раствора хлорбензола в изооктане с массовой долей хлора 200 млн$^{-1}$.

Рассчитывают количество хлорбензола с учетом содержания основного вещества, указанного в паспорте ГСО (25.2). Хлорбензол количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Добавляют в колбу 250 см^3 изооктана и тщательно перемешивают. Раствор в колбе доводят до метки изооктаном, закрывают притертой пробкой и снова тщательно перемешивают. Полученный раствор хлорбензола в изооктане содержит 200 млн$^{-1}$ хлора.

27.1.2 Приготовление растворов ГР-1—ГР-6

Градуировочные растворы (ГР-1—ГР-6) с массовой долей хлора 0, 2, 5, 10, 20 и 50 млн$^{-1}$ готовят весовым способом из раствора хлорбензола в изооктане (27.1.1).

Определяют массу каждого из шести стаканчиков (24.3) с шифрами ГР-1— ГР-6 с точностью 0,001 г. В каждый стаканчик, в соответствии с таблицей 2, при помощи пипеток и пипеток-дозаторов (24.4) вносят раствор, приготовленный по 27.1.1. Затем в стаканчики пипеткой, в соответствии с таблицей 2, но не превышая указанное количество, вносят изооктан, взвешивают, а доведение до требуемой массы изооктана проводят при помощи пипетки-дозатора.

Рассчитывают значение массовой доли хлора, входящего в состав хлорорганического соединения (хлорбензол), в градуировочном растворе $X_{ГР-i}$ по формуле

(Продолжение см. с. 20)

$$X_{\text{ср-i}} = \frac{200 \cdot m_1}{m_1 + m_2}, \qquad (14)$$

где m_1 — масса раствора, приготовленного по 27.1.1, г;

m_2 — масса изооктана, г.

Примечание — Градуировочные растворы хранят в плотно закрытых стаканчиках для взвешивания не более 3 сут в темном прохладном месте.

Таблица 2 — Массовая концентрация градуировочных растворов

Шифр градуировочного раствора	Массовая доля хлора, млн$^{-1}$	Количество раствора с массовой долей хлора 200 млн$^{-1}$, г	Масса изооктана, г
ГР-1	0,0	0,000	25,000
ГР-2	2,0	0,250	24,750
ГР-3	5,0	0,625	24,375
ГР-4	10,0	1,250	23,750
ГР-5	20,0	2,500	22,500
ГР-6	50,0	6,250	18,750

27.2 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы представляют собой градуировочные растворы хлорбензола в изооктане (27.1.2) с введенным внутренним стандартом (стандартный образец висмута по 25.3).

Готовят шесть градуировочных образцов с шифрами ГО-1— ГО-6. Для этого в каждый стаканчик, содержащий (25 ± 0,1) г одного из градуировочных растворов (ГР-1— ГР-6) добавляют (2,50 ± 0,1) г внутреннего стандарта (25.3).

Содержимое стаканчиков тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин. Стаканчики закрывают крышкой.

27.3 Построение градуировочной характеристики

27.3.1 Заполнение кювет

Перед заполнением градуировочным образцом с кюветы снимают металлическое кольцо и дважды промывают ее градуировочным образцом, используя для заполнения пипетку или пипетку-дозатор, также дважды промытые градуировочным образцом.

(Продолжение см. с. 21)

Отрезают 5 см полиэтилентерефталатной пленки, не касаясь центральной части ее поверхности. При помощи пипетки или пипетки-дозатора кювету заполняют градуировочным образцом до образования небольшого (не более 1 мм высотой) мениска. Закрывают пробу пленкой и закрепляют пленку на кювете при помощи алюминиевого кольца, добиваясь равномерного натяжения пленки. При неравномерном натяжении пленки или при наличии пузырьков воздуха в кювете пленку снимают, доливают градуировочный образец в кювету и повторно закрывают пробу другим куском пленки. Удаляют остатки градуировочного образца с нижней стороны кюветы фильтровальной бумагой. Заполненную кювету помещают в кюветодержатель, который помещают в пробозагрузочное устройство спектрометра.

27.3.2 Проведение измерений с использованием градуировочных образцов

Измерение массовой доли хлора в каждом из шести градуировочных образцов проводят двукратным последовательным измерением градуировочного образца с использованием двух разных кювет. Заполнение каждой кюветы градуировочным образцом производят непосредственно перед измерением. Каждому образцу присваивают свой шифр— ГО-n-m, где n— номер градуировочного образца, m — номер аликвоты градуировочного образца.

27.3.2.1 Перед измерением градуировочных образцов проводят измерение контрольного образца КО-GR и автоматически регистрируют интенсивность сигнала на аналитической линии хлора.

27.3.2.2 Измерение градуировочных образцов проводят в порядке увеличения в них массовой доли хлора. Градуировочный образец ГО-1 в соответствии с процедурой, изложенной в 27.3.1, вносят в две разные кюветы и получают два образца для измерений, которым присваивают шифры ГО-1-1 и ГО-1-2. Устанавливают в кюветное отделение анализатора кюветодержатель с контрольным образцом КО-GR (24.1.2) и кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1, включают режим измерения. По окончании измерения режим «Измерение» автоматически выключается, после чего вынимают кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1. Результат измерения содержания хлора в образце ГО-1-1 фиксируется на экране монитора автоматически. Затем также проводят измерение образца ГО-1-2.

Измерения градуировочных образцов ГО-2— ГО-6, проводят в полном соответствии с процедурой измерения градуировочного образца ГО-1.

Контрольный образец КО-GR остается в кюветном отделении на протяжении всего эксперимента.

27.3.2.3 По результатам измерений градуировочных образцов в автоматическом режиме строится градуировочная характеристика. Оценка правильности построения градуировочной характеристики проводится в соответствии с приложением Б.

(Продолжение см. с. 22)

27.3.2.4 При постоянной эксплуатации спектрометра построение градуировочной характеристики проводят два раза в месяц.

28 Проведение испытаний

28.1 Подготовка пробы

В испытуемый образец свежеотогнанной и промытой нафты (21.1) массой (25,0 ± 0,1) г вводят (2,5 ± 0,01) г внутреннего стандарта и тщательно перемешивают чистой стеклянной палочкой.

Заполняют две кюветы в соответствии с 27.3.1.

28.2 Испытание

Испытание образца нафты проводят в соответствии 27.3.2.1. Автоматически регистрируют два результата измерения сигнала хлора, полученные при испытании образца в двух кюветах. Рассчитывают единичный результат испытания X_1, мкг/г (млн$^{-1}$), как среднеарифметическое двух последовательных результатов измерений одного испытуемого образца в двух кюветах.

29 Обработка результатов испытаний

29.1 Массовую долю хлорорганических соединений X, мкг/г (млн$^{-1}$), во фракции нафты рассчитывают как среднеарифметическое двух единичных результатов по формуле

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (15)$$

где X_1 и X_2 — единичные результаты испытаний.

29.2 Массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти рассчитывают умножением содержания их во фракции нафты (29.1) на выход фракции нафты, установленный в соответствии с 11.1 настоящего стандарта.

30 Прецизионность

Прецизионность метода определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Показатели прецизионности метода установлены для содержания хлора во фракции нефти, выкипающей до 204 °С, в диапазоне от 5 до 50 млн$^{-1}$.

Примечание — Показатели прецизионности установлены на спектрометре «Спектроскан МАКС GV» (Россия) с использованием стандартного образца висмута только в соответствии с [1].

30.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении ме-

(Продолжение см. с. 23)

тода испытания, могут превышать 1,3 млн$^{-1}$ только в одном случае из двадцати.

30.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, могут превышать 2,0 млн$^{-1}$ только в одном случае из двадцати».

Стандарт дополнить приложением — Б:

«ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Оценка правильности построения градуировочной характеристики

Б.1 Градуировочная характеристика зависимости массовой доли хлора (X) от измеренных интенсивностей аналитических линий хлора и висмута имеет вид:

$$X = a + b\,(C_{Cl}/C_{Bi}), \qquad (Б.1)$$

где X — массовая доля хлора, млн$^{-1}$;

a и b — коэффициенты градуировочной зависимости, определяемые по методу наименьших квадратов;

C_{Cl} — скорость счета на линии хлора за вычетом фона (имп/с);

C_{Bi} — скорость счета на линии висмута за вычетом фона (имп/с).

Б.2 При построении градуировочной характеристики описывающее его уравнение с соответствующими значениями параметров отображается на экране монитора. Построение градуировочной характеристики считается правильным, если среднеквадратическое отклонение σ от параметров линейной зависимости на середине диапазона измеряемых содержаний хлора не превышает 1,5 млн$^{-1}$. Если σ превышает эту величину, то на градуировочной характеристике выявляют точку с максимальным значением невязки, исключают из расчета градуировочный образец, которому соответствует это значение. Взамен исключенного градуировочного образца готовят новый градуировочный раствор по 27.1,а из него — новый градуировочный образец по 27.2.

Проводят измерения этого градуировочного образца согласно 27.3.2.1, обозначая его в списке образцов как ГО-х-3 и ГО-х-4 соответственно, где х — номер исключенного градуировочного образца. Если значение σ для вновь полученной градуировочной характеристики не превышает 1,5 млн$^{-1}$, то данную градуировочную характеристику используют для испытания проб. Если σ превышает 1,5 млн$^{-1}$, то градуировочную характеристику строят заново с

(Продолжение см. с. 24)

использованием свежеприготовленных градуировочных образцов во всем диапазоне массовой доли хлора.

Б.3 Проверка стабильности градуировочной характеристики

Стабильность построения градуировочной характеристики поддерживается в автоматическом режиме программным обеспечением спектрометра».

Стандарт дополнить элементом — «Библиография»:

«Библиография

[1] CONOSTAN® Стандартный образец висмута (Bi) фирмы ConocoPhilips Specialty Products Inc.».

Библиографические данные. Ключевые слова дополнить словами: *«рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия».*

(ИУС № 3 2007 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ Р 51858—2002	Нефть. Общие технические условия	3
ГОСТ 11011—85	Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2	13
ГОСТ 11244—76	Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел	36
ГОСТ 11851—85	Нефть. Метод определения парафина	52
ГОСТ 13379—82	Нефть. Определение углеводородов $C_1 - C_6$ методом газовой хроматографии	64
ГОСТ 21534—76	Нефть. Методы определения содержания хлористых солей	72
ГОСТ Р 50442—92	Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы	83
ГОСТ Р 50802—95	Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов	89
ГОСТ Р 52247—2004	Нефть. Методы определения хлорорганических соединений	98

СЫРАЯ НЕФТЬ

Технические условия
Методы анализа

БЗ 9—2004

Редактор *М. И. Максимова*
Технический редактор *Л. А. Гусева*
Корректор *Н. И. Гаврищук*
Компьютерная верстка *З. И. Мартыновой*

Сдано в набор 16.12.2005. Подписано в печать 16.02.2006. Формат 60·84$^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,49. Уч.-изд. л 9,90. Тираж 400 экз. Зак. 2851. Изд. № 3415/2. С 2486.

ФГУП «Стандартинформ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
nfo@gostinfo. ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru