НАЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Методы анализа

Часть 1

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2006

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.6:006.354

ОТ СТАНДАРТИНФОРМ

Сборник «Нефтепродукты. Методы анализа. Часть 1» содержит стандарты, утвержденные до 1 декабря 2005 г.

В стандарты внесены изменения, принятые до указанного срока.

Текущая информация о вновь утвержденных и пересмотренных стандартах, а также о принятых к ним изменениях публикуется в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты».

© Стандартинформ, 2006

Группа Б09

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ И ПРИСАДКИ

Метод определения серы сплавлением в тигле

Petroleum products and additives.
Method for the determination of sulfur by fising in a crucible

ГОСТ
1431—85

Взамен
ГОСТ 1431—64

МКС 75.080
ОКСТУ 0209

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 5 ноября 1985 г. № 3547 дата введения установлена

01.01.87

Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 28.11.91 № 1834

Настоящий стандарт устанавливает метод определения серы в смазочных маслах, маслах с присадками, присадках, нефтяном топливе (мазуте) и других тяжелых нефтепродуктах (при содержании серы от 0,5 % и более).

Метод состоит в разложении нефтепродукта в тигле сплавлением со смесью двуокиси марганца (марганца (IV) окиси) и безводного углекислого натрия с последующей обработкой раствора сульфатов избытком хромовокислого бария и определении массовой доли серы косвенным йодометрическим титрованием.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

1.1. Муфель электрический, обеспечивающий поддержание температуры не ниже 800 °С, с отверстиями в передней и задней стенках. Температуру в муфеле регулируют при помощи реостата и терморегулятора.

Термопара хромель-алюмель по ГОСТ 3044—84* или другой нормативно-технической документации и милливольтметр с градуировкой шкалы до 1000 °С.

Плитки электрические или газовые горелки.

Щипцы тигельные.

Тигли низкие фарфоровые № 4 по ГОСТ 9147—80 или тигли кварцевые по ГОСТ 19908—90 аналогичной вместимости.

Стаканы вместимостью 250, 1000, 2000 см^3 исполнения 1 по ГОСТ 25336—82.

Цилиндры 1—500 по ГОСТ 1770—74.

Колбы 1—250—2, 2—250—2 по ГОСТ 1770—74.

Промывалка вместимостью 500—1000 см^3 с резиновой грушей.

Воронки В-56—80ХС по ГОСТ 25336—82.

Палочки металлические или стеклянные длиной 150—200 мм и диаметром 3—4 мм с оплавленными концами.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности.

Штатив для фильтрования.

Баня водяная для подогрева.

Пипетка 2—1—100 по ГОСТ 29227—91.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.585—2001.

Издание официальное ★ **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в августе 1992 г. (ИУС 11—92), Поправкой (ИУС 2—2006).

Смесь безводного углекислого натрия по ГОСТ 83—79, х. ч. или ч. д. а., и двуокись марганца (марганца (IV) окись) по ГОСТ 4470—79, ч. д. а., 1:2 (по массе).

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч. или ч. д. а., раствор 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, 8—10 %-ный раствор.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, 10 %-ный раствор.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия 5-водный) по ГОСТ 27068—86, ч. д. а. или х. ч., титрованный раствор 0,05 моль/дм^3 (0,05 н.).

В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют 12,5 г тиосульфата натрия в дистиллированной воде, добавляют 0,005 г углекислого натрия (для стабилизации раствора), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают встряхиванием.

Крахмал свежеприготовленный по ГОСТ 4517—87, 1 %-ный раствор.

Метиловый оранжевый (параметиламиноазобензолсульфокислый натрий), 0,05 %-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 3 %-ный раствор.

Калий хромовокислый по ГОСТ 4459—75.

Барий хлористый по ГОСТ 4108—72, х. ч. или ч. д. а.

Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678—77 диаметром 110 мм.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026—76.

Вода дистиллированная по pH 5,4—6,6.

Барий хромовокислый по ТУ 6-09-5286—86.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75.

Колбы типа Кн-1/2—250—24/29, Кн-1(2)—250—19/26 по ГОСТ 25336—82.

Бюретки 1(2,3)—2—25—0,1 по ГОСТ 29251—91.

Секундомер.

Смесь хромовая, готовят: 50 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) растворяют в 1 дм^3 серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3). Раствор необходимо хранить в склянках с притертой пробкой.

Допускается применять реактивы по другой технической документации с квалификацией чистоты не ниже указанной в стандарте.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2.1. Приготовление взвеси хромовокислого бария

В стеклянный стакан вместимостью 1000 см^3 берут 19,44 г хромовокислого калия с погрешностью не более 0,01 г. В стеклянный стакан вместимостью 2000 см^3 берут 24,44 г хлористого бария с погрешностью не более 0,01 г. В каждый стакан наливают 1 дм^3 дистиллированной воды и доводят растворы до кипения. Полученный раствор хромовокислого калия количественно соединяют с раствором хлористого бария. Смесь отстаивают. Сливают прозрачный слой воды. Осадок хромовокислого бария промывают дистиллированной водой до тех пор, пока в промывных водах при добавлении азотнокислого серебра реакция на присутствие иона хлора не будет отрицательная. Осадок хромовокислого бария хранится под слоем воды.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Подготовка тиглей

Тигли последовательно промывают водой, хромовой смесью и снова водой. Ополаскивают дистиллированной водой и высушивают.

2.3. Подготовка нефтепродукта

Пробу испытуемого нефтепродукта перемешивают встряхиванием в течение 6 мин в склянке, заполненной не более чем на 3/4. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

3.1. В тигель помещают 2 г смеси углекислого натрия и двуокиси марганца (1:2), взятой с погрешностью не более 0,01 г. Стеклянной палочкой делают в смеси углубление и в него помещают массу испытуемого нефтепродукта погрешностью не более 0,0002 г в соответствии с таблицей. Сверху в тигель добавляют еще 1 г смеси, взятой с погрешностью 0,01 г.

Масса образца, г	Массовая доля серы в образце, %
1 ± 0,1	До 1
0,50 ± 0,05	От 1 до 3
0,25 ± 0,02	От 3 до 5
0,10 ± 0,01	От 5 и более

(Измененная редакция, Изм. № 1; Поправка).

3.2. Тигель со смесью переносят в холодный муфель, который затем медленно, в течение 2 ч, нагревают до 800 °С и при этой температуре прокаливают смесь еще 2 ч.

3.3. После прокаливания тигель охлаждают, разрыхляют содержимое металлической или стеклянной палочкой, добавляют немного дистиллированной воды и количественно переносят в стакан вместимостью 300—500 см³. Доводят содержимое стакана до 100 см³ добавлением горячей дистиллированной воды и ставят на 1 ч в кипящую водяную баню.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. После охлаждения содержимое стакана фильтруют в коническую колбу вместимостью 250 см³ через бумажный фильтр, предварительно смоченный горячей водой, следя за тем, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз небольшими порциями дистиллированной воды (промывные воды собирают в ту же колбу) и доводят объем фильтрата в колбе до 100 см³.

При анализе нефтепродуктов с массовой долей серы более 1 % содержимое стакана фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 см³ и после промывания осадка на фильтре доводят объем фильтрата до метки, а затем пипеткой переносят 100 см³ фильтрата в коническую колбу вместимостью 250 см³.

3.5. Фильтрат в конической колбе в присутствии двух капель индикатора метилового оранжевого нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), добавляя ее по каплям из пипетки. Отмечают точно момент нейтрализации и добавляют еще 3—4 капли раствора соляной кислоты.

3.6. В колбу с нейтрализованным фильтратом добавляют 5 см³ взвеси хромовокислого бария или (4 ± 1) г реактива хромовокислого бария, предварительно растертого в ступке, и помещают ее в кипящую водяную баню на 30 мин, периодически взбалтывая содержимое колбы. Раствор в колбе должен быть оранжево-желтого цвета.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.7. Содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют раствором аммиака до перехода оранжево-желтого цвета раствора в лимонно-желтый. После этого добавляют в колбу еще две капли раствора аммиака, дают отстояться осадку и фильтруют раствор через бумажный фильтр, смоченный горячей водой, в коническую колбу. Осадок в колбе промывают 3—4 раза небольшими порциями дистиллированной воды и фильтруют промывные воды после отстоя осадка через тот же фильтр.

3.8. К фильтрату в колбе добавляют 10 см³ раствора йодистого калия, затем 3 см³ концентрированной соляной кислоты, быстро закрывают колбу пробкой и ставят на 5 мин в баню с холодной водой в темное место.

3.9. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия 0,05 моль/дм³ (0,05 н.). Перед концом титрования добавляют 1—2 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски (окраска не должна восстанавливаться в течение 40 с).

3.10. Параллельно с испытуемыми пробами титруют тиосульфатом натрия контрольную пробу. Для этого в 100 см³ дистиллированной воды добавляют 3—4 капли раствора соляной кислоты (1:1) и 5 см³ взвеси хромовокислого бария и помещают колбу в кипящую водяную баню на 30 мин, периодически взбалтывая содержимое колбы. Раствор должен быть оранжево-желтого цвета. Анализ ведут в соответствии с пп. 3.7—3.9.

3.11. В соответствии с пп. 3.1—3.9 проводят два контрольных определения серы в смеси двуокиси марганца и углекислого натрия, но без нефтепродукта. Массовую долю серы в смеси (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0{,}00053 \cdot 100}{m},$$

где V_1 — объем раствора тиосульфата натрия 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование контрольной пробы (п. 3.10), см^3;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия 0,05 моль/дм^3 (0,05 н.), израсходованный на титрование контрольной пробы (п. 3.11), см^3;

K — поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия, 0,05 моль/дм^3;

m — масса смеси углекислого натрия и двуокиси марганца (около 3 г), г;

0,00053 — содержание серы, эквивалентное 1 см^3 тиосульфата натрия точно 0,05 моль/дм^3, г.

Массовая доля серы в смеси не должна превышать 0,07 %.

3.9—3.11. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серы в испытуемом нефтепродукте (X_1) в процентах вычисляют по формулам:

для нефтепродуктов с массовой долей серы до 1 % (на титрование берут весь фильтрат)

$$X_1 = \frac{(V_3 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}00053 \cdot 100}{m_1},$$

где V_3 — объем раствора тиосульфата натрия 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, см^3;

m_1 — масса нефтепродукта, г;

для высокосернистых продуктов (когда объем фильтрата доводят до 250 см^3 и берут на титрование 100 см^3)

$$X_1 = \frac{(V_3 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}00053 \cdot 100 \cdot 250}{m_1 \cdot 100},$$

где 250 — общий объем фильтрата после минерализации масел, см^3;

100 — аликвотная часть фильтрата, взятая на титрование, см^3.

Массовую долю серы в безводном нефтепродукте (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{100 - W},$$

где X_1 — массовая доля серы в испытуемом нефтепродукте, %;

W — массовая доля воды в испытуемом нефтепродукте, определенная по ГОСТ 2477—65, %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Массовую долю серы в испытуемом нефтепродукте вычисляют как среднеарифметическое двух параллельных определений.

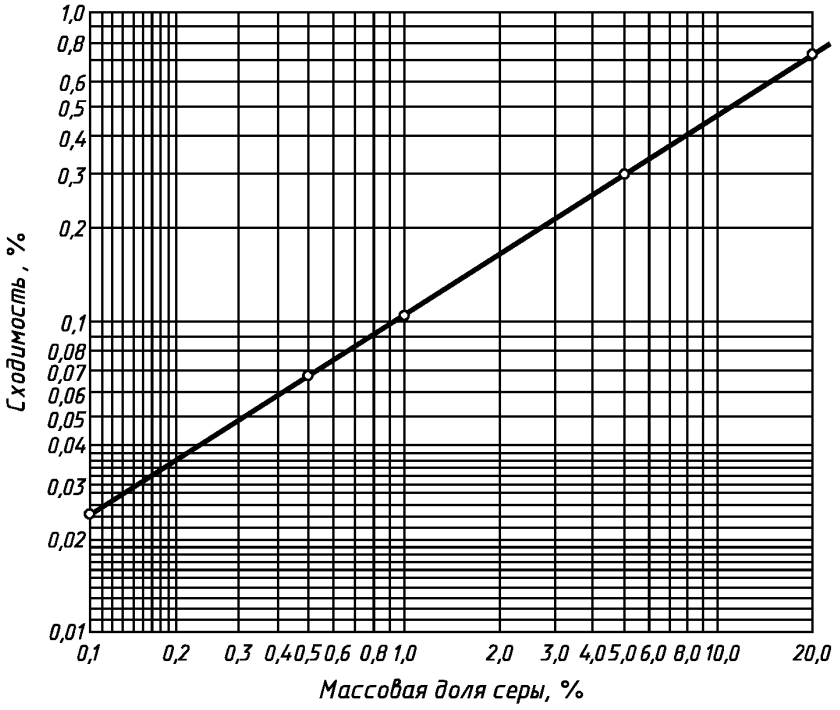
4.3. Результат определения вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

5. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

5.1. Сходимость метода

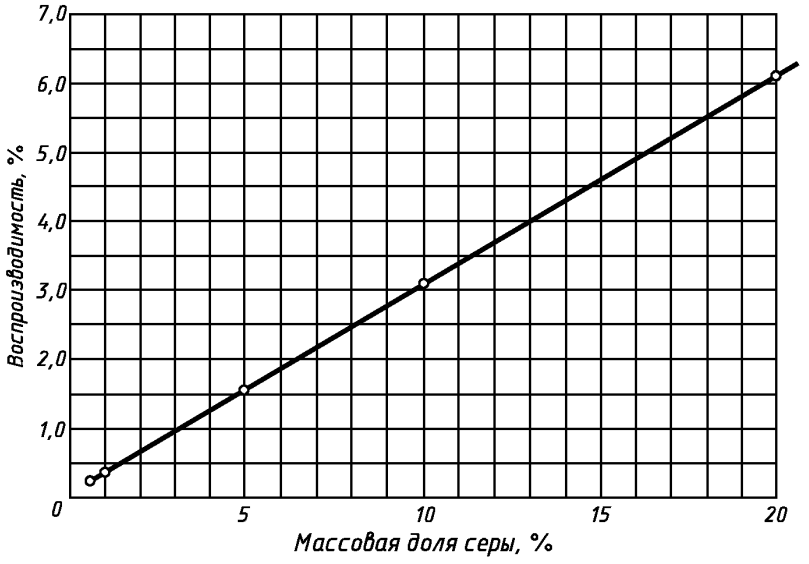
Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения сходимости для большего результата, указанного на черт. 1.



Черт. 1

5.2. Воспроизводимость метода

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения воспроизводимости для большего результата, указанного на черт. 2 (диапазон измерений свыше 0,5 %).



Черт. 2

gost.e-ecolog.ru