МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33342—2015

НЕФТЬ

Методы определения органического хлора

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, 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 аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 18 июня 2015 г. № 47—2015)

За принятие проголосовали:

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

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 августа 2015 г. № 1264-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33342—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 г.

5 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к стандарту ASTM D 4929—07 (2014) Standard test methods for determination of organic chloride content in crude oil (Стандартные методы определения содержания органического хлорида в сырой нефти).

В настоящий стандарт включены дополнительные слова, фразы, которые выделены в тексте курсивом.

В настоящий стандарт включены дополнительные разделы 25—31, приложение А, предусматривающие включение дополнительного рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометрического метода В, которые выделены вертикальной полужирной линией на полях слева (четные страницы) или справа (нечетные страницы).

Стандарт ASTM разработан подкомитетом D02.03 «Элементный анализ» технического комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Перевод с английского языка (en).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6).

Официальные экземпляры стандарта ASTM, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Степень соответствия — модифицированная (MOD)

Настоящий стандарт разработан на основе ГОСТ Р 52247—2004

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2016

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Сущность методов . . . 2
4 Назначение и применение . . . 2
5 Мешающие факторы . . . 3
6 Чистота реактивов . . . 3
Процедура перегонки и очистки . . . 3
7 Аппаратура . . . 3
8 Реактивы и материалы . . . 4
9 Отбор проб . . . 4
10 Подготовка аппаратуры . . . 4
11 Процедура получения нафты . . . 5
12 Обработка результатов . . . 5
Метод А. Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия . . . 5
13 Аппаратура . . . 5
14 Реактивы и материалы . . . 6
15 Подготовка аппаратуры . . . 6
16 Проведение испытаний . . . 6
17 Обработка результатов . . . 7
Метод Б. Сжигание и микрокулонометрия . . . 7
18 Аппаратура . . . 7
19 Реактивы и материалы . . . 8
20 Подготовка аппаратуры . . . 9
21 Проведение испытаний . . . 9
22 Обработка результатов . . . 10
23 Обеспечение качества /контроль качества (QA/QC) . . . 10
24 Прецизионность и смещение . . . 11
Метод В. Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия . . . 12
25 Аппаратура . . . 12
26 Реактивы и материалы . . . 13
27 Подготовка аппаратуры . . . 13
28 Градуировочные характеристики . . . 14
29 Проведение испытаний . . . 15
30 Обработка результатов . . . 16
31 Прецизионность . . . 16
Приложение Х1 (справочное) Основные положения контроля качества результатов испытаний . . . 17
Приложение А (обязательное) Проверка правильности градуировочных характеристик . . . 18
Библиография . . . 19

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

Методы определения органического хлора

Crude oil. Methods for determination of organic chloride

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения органического хлора при его содержании более 1 мкг/г в *нефти по ГОСТ 31378 (далее — нефть)*:

метод А — включает перегонку, взаимодействие с бифенилом натрия и потенциометрическое титрование;

метод Б — включает перегонку, сжигание и микрокулонометрическое титрование,

метод В — включает перегонку и рентгенофлуоресцентное волнодисперсионное определение.

1.2 Настоящие методы испытаний включают перегонку нефти с целью получения фракции, выкипающей до 204 °С (400 °F) (далее — нафта), для определения органического хлора. По содержанию органического хлора в нафте оценивают его содержание в нефти. Факторы, мешающие определению органического хлора, приведены в разделе 5.

1.3 Метод А устанавливает определение органического хлора в промытой нафте восстановлением бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием.

1.4 Метод Б устанавливает определение органического хлора в промытой нафте путем сжигания образца в среде кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием.

1.5 Метод В устанавливает определение массовой доли органического хлора в нафте методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии.

1.6 Значения, выраженные в единицах СИ, считают стандартными. Концентрацию предпочтительно указывать в микрограммах хлора на грамм образца.

1.7 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2517—2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

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

ГОСТ 31378—2009 Нефть. Общие технические условия

ГОСТ 31873—2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

Примечание 1 — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агент-

Издание официальное

ства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность методов

3.1 Перегоняют нефть для получения нафты. Для этого используют метод перегонки нефтепродуктов по стандарту [1]. Нафту промывают щелочью до полного удаления сероводорода. Затем нафту, не содержащую сероводорода, промывают водой для удаления неорганических хлоридов.

3.2 Для определения органического хлора в промытой нафте можно использовать *три* метода.

3.2.1 Метод А. Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия

Пробу промытой нафты взвешивают и переносят в делительную воронку, содержащую реагент бифенил натрия и толуол. Реагент представляет собой раствор аддукта натрия и бифенила в диметиловом эфире этиленгликоля. Фактически этот реагент является раствором металлического натрия в органических соединениях. Свободнорадикальная природа этого реагента способствует быстрому превращению органического хлорида в неорганический хлорид. Разлагают избыток реагента подкислением смеси и разделяют образовавшиеся фазы. Водную фазу упаривают до 25—30 см^3, добавляют ацетон и титруют потенциометрически полученный раствор.

3.2.2 Метод Б. Сжигание и микрокулонометрия

Промытую нафту, выделенную из нефти, вводят в поток газа, содержащий приблизительно 80 % кислорода и 20 % инертного газа, например аргона, гелия или азота. Газ и образец пропускают через трубку для сжигания температурой приблизительно 800 °С. Органически связанный хлор превращается в хлорид или оксихлориды, которые затем поступают в ячейку для титрования, в которой они взаимодействуют с ионами серебра. Израсходованные на реакцию ионы серебра восстанавливаются кулонометрически. Суммарный ток, требуемый для восстановления ионов серебра, пропорционален количеству хлорида, присутствующего во введенном образце.

3.2.2.1 При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает реакция

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow. \quad (1)$$

3.2.2.2 Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически

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

3.2.2.3 Число микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквивалентов титруемого иона, поступившего в ячейку для титрования.

3.2.3 Метод В. Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия

Определяют массовую долю органического хлора в зависимости от интенсивности линии хлора в спектрах рентгеновской флуоресценции. В выделенную и подготовленную по 3.1 нафту вводят внутренний стандарт — раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 мкг/г (ppm). Перед измерением заполняют две кюветы образцом, закрывают их пленкой и проводят последовательные измерения. Регистрируют результаты измерений, полученные в обоих кюветах, вычисляют их среднеарифметическое значение, которое записывают как единичный результат измерений. За результат испытаний принимают среднеарифметическое значение двух единичных результатов измерений.

4 Назначение и применение

Органический хлор является потенциально опасным для процессов переработки нефти. В реакторах гидроочистки или риформинга может образовываться соляная кислота, которая будет собираться в конденсирующих зонах заводской аппаратуры. Органический хлор, содержание которого непредсказуемо и не может быть нейтрализовано, может привести к повреждению оборудования. Присутствие органического хлора в нефти обычно выявляется в процессе очистки технологического оборудования, трубопроводов или резервуаров. Для нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности важно иметь единые методы определения органического хлора в нефти, особенно при ее передаче на хранение.

5 Мешающие факторы

5.1 Метод А

Другие титруемые галогениды (HBr и HI) также дают положительный отклик.

5.2 Метод Б

Другие титруемые галогениды (HBr и HI) также дают положительный отклик (оксигалогениды HOBr и HOI не осаждаются серебром). Поскольку оксигалогениды не участвуют в реакции, протекающей в ячейке для титрования, то детектируют отклик примерно 50 % микроэквивалента.

5.2.1 Настоящий метод можно применять, если массовая доля общей серы в образце превышает массовую долю хлора не более чем в 10000 раз.

5.3 Метод В

Для метода В отсутствуют мешающие факторы.

6 Чистота реактивов

6.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях следует использовать реактивы квалификации ч. д .а. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций Комиссии по аналитическим реактивам Американского химического общества*. Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что их степень чистоты не снижает точности результатов определения.

6.2 Чистота воды

Если нет иных указаний, ссылка на воду означает использование реактива вода типа III по стандарту [2].

Процедура перегонки и очистки

7 Аппаратура

7.1 Круглодонная колба для перегонки из боросиликатного стекла, с одним коротким горлом, вместимостью 1 $дм^3$, со стеклянным шлифом 24/40.

7.2 Тройниковый переходник из боросиликатного стекла, с боковым отводом под углом 75°, со стеклянными шлифами 24/40.

7.3 Термометр ASTM 2C (диапазоном измерения от минус 5 °C до плюс 300 °C) или 2F (диапазоном измерения от 20 °F до 580 °F).

7.3.1 Для измерения температуры наряду со стеклянными ртутными термометрами можно использовать другие средства измерения температуры, такие как термопары или термометры сопротивления, если их погрешность не выше, чем указано для ртутных стеклянных термометров.

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

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

7.6 Алонж из боросиликатного стекла, со стеклянными шлифами 24/40 и углом изгиба 105° для соединения с вакуумом.

---

* Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Annual Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Ежегодные стандарты для лабораторных химических веществ), а также the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

7.7 Приемный цилиндр из боросиликатного стекла вместимостью 250 $см^3$, с наружным стеклянным шлифом 24/40.

7.8 Проволочные хомуты из нержавеющей стали для стеклянных шлифов 24.

7.9 Баня для льда вместимостью 4 $дм^3$.

7.10 Медная трубка для теплообменника водяного холодильника наружным диаметром 6,4 мм и длиной 3 м.

7.11 Электрический колбонагреватель, например Glas-Col Series O, вместимостью 1 $дм^3$, с верхним нагревательным элементом мощностью 140 Вт и с нижним нагревательным элементом мощностью 380 Вт.

7.12 Два регулируемых трансформатора для контроля температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов колбонагревателя напряжением 120 В, силой тока 10 А.

7.13 Цилиндр вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 1770.

7.14 Делительная воронка вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

7.15 Весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания 200 г не ниже II класса точности

7.16 Мерная колба вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770.

8 Реактивы и материалы

8.1 Ацетон, не содержащий хлоридов (**Предупреждение** — Чрезвычайно воспламеняем, может явиться причиной пожара. Опасен для здоровья).

8.2 Раствор щелочи. Раствор гидроксида калия концентрацией 1 моль/$дм^3$, приготовленный с использованием дистиллированной/деионизированной воды (**Предупреждение** — Может вызвать сильные ожоги кожи).

8.3 Дистиллированная/деионизированная вода.

8.4 Фильтровальная бумага Whatman № 41 или эквивалентная.

8.5 Смазка для стеклянных кранов.

8.6 Толуол, не содержащий хлоридов (**Предупреждение** — Воспламеняем. Опасен для здоровья).

8.7 Азот газообразный.

9 Отбор проб

9.1 Отбирают пробу по стандартам [3] или [4]. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, не следует долго держать образцы открытыми. Для предотвращения потерь органического хлора или загрязнения образца при контакте с контейнером анализ следует проводить по возможности быстро после отбора из поставок крупными партиями. *Допускается при применении метода В проводить отбор проб по ГОСТ 2517, ГОСТ 31873 или аналогичным национальным стандартам.* (**Предупреждение** — При отборе проб при температуре ниже комнатной не следует заполнять контейнер полностью из-за возможного расширения пробы при нагревании и разрушения контейнера. Следует оставлять над образцом воздушное пространство, достаточное для расширения образца при температуре окружающей среды).

9.2 Если испытание проводят не сразу, перед отбором аликвоты для испытания пробу тщательно перемешивают в контейнере. Для гомогенизации некоторых проб может потребоваться нагревание. (**Предупреждение** — При нагревании пробы следует соблюдать осторожность для предотвращения потерь органического хлора).

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Стеклянную посуду очищают, промывая последовательно толуолом и ацетоном. После промывания сушат посуду струей сухого газообразного азота. Взвешивают и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра с точностью до 0,1 г. Собирают стеклянный аппарат для перегонки, герметизируют все шлифы смазкой для стеклянных кранов и фиксируют хомутами для предотвращения ослабления соединений. Регулируют положение термометра в тройниковом переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра термометра был на уровне самой высокой точки нижней части внутренней стенки тройникового переходника, который соединяют с холодильником.

Примечание 2 — Правильное расположение термометра приведено в стандарте [1].

10.2 Медной трубке придают форму змеевика, соответствующего размеру бани для льда, оставляя пространство в центре для размещения приемного цилиндра. С помощью поливинилхлоридной трубки один конец медного змеевика соединяют с источником воды, а другой конец змеевика соединяют с нижним фитингом охлаждающей рубашки холодильника Либиха. Верхний фитинг холодильника присоединяют к сливу воды. Заполняют баню смесью лед/вода и включают воду. Обеспечивают поддержание температуры холодильника не выше 10 °С.

11 Процедура получения нафты

11.1 Помещают 500 см^3 образца испытуемой нефти во взвешенную круглодонную колбу. Затем взвешивают колбу с нефтью и записывают массу с точностью до 0,1 г. Колбу присоединяют к аппарату для перегонки, устанавливают колбонагреватель, обеспечивающий нагревание колбы снизу. Колбонагреватель соединяют с трансформаторами, включают нагревание и начинают перегонку. Регулируют нагревание так, чтобы скорость перегонки составляла приблизительно 5 см^3/мин. Перегонку продолжают до достижения термометром значения 204 °С (400 °F). При температуре 204 °С (400 °F) перегонку прекращают, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр. После удаления приемного цилиндра отключают трансформаторы и удаляют колбу из колбонагревателя. Взвешивают приемный цилиндр и записывают его массу с дистиллятом с точностью до 0,1 г.

11.1.1 Прецизионность и смещение были определены только с использованием стеклянных ртутных термометров. При измерении температуры с помощью других устройств температура окончания перегонки должна быть равна температуре конца кипения нафты, полученной с использованием стеклянных ртутных термометров. Следует учитывать, что при измерении температуры с помощью альтернативных устройств показание температуры может запаздывать по сравнению со значением температуры на стеклянном ртутном термометре.

11.2 Переносят нафту из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают три раза равными объемами 1М-ного раствора КОН. После промывания щелочью нафту промывают три раза равными объемами воды. Промывание раствором щелочи удаляет сероводород, а промывание водой удаляет неорганические хлориды, изначально присутствующие в нефти или как загрязняющие примеси в растворе щелочи. После промывания нафту фильтруют для удаления оставшейся воды. Хранят нафту в чистой стеклянной бутылке. Фракцию сразу можно анализировать на содержание органического хлора с использованием методов А, Б или В.

11.3 Определяют плотность нефти и плотность нафты взвешиванием 10 см^3 образца с точностью до 0,1 г в мерной колбе вместимостью 10 см^3.

12 Обработка результатов

12.1 Вычисляют массовую долю отобранной нафты f по формуле

$$f = M_п/M_с, \quad (3)$$

где $M_п$ — масса нафты, г;

$M_с$ — масса пробы нефти, г.

12.2 Вычисляют плотность ρ, г/ см^3, по формуле

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

где m — масса пробы, г;

v — объем пробы, см^3.

Метод А. Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия

13 Аппаратура

13.1 Электроды

Очистка электродов и правильное обращение с ними имеют важное значение для обеспечения точности метода. Следует соблюдать инструкции изготовителя по использованию электродов.

13.1.1 Стеклянный электрод общего назначения

При постоянном использовании стеклянные электроды еженедельно очищают хромовой смесью (**Предупреждение** — Сильный окислитель, может вызывать сильные ожоги, признан канцерогенным) или другим сильно окисляющим очищающим раствором.

13.1.2 Серебряный/хлорсеребряный электрод палочного типа.

13.2 Потенциометрический титратор

Потенциометрический титратор, оснащенный бюреткой вместимостью не более 5 см^3 и магнитной мешалкой.

14 Реактивы и материалы

14.1 Ацетон, не содержащий хлоридов. (**Предупреждение** — Чрезвычайно воспламеняем, может явиться причиной пожара. Опасен для здоровья).

14.2 Бумага индикаторная конго красный.

14.3 Изооктан (2,2,4-триметилпентан), ч. д. а. (**Предупреждение** — Воспламеняем, опасен для здоровья).

14.4 Раствор азотной кислоты концентрацией примерно 5 моль/дм^3 (**Предупреждение** — Едкое вещество. Вызывает сильные ожоги). Добавляют 160 см^3 концентрированной азотной кислоты к приблизительно 200 см^3 воды и доводят водой до объема 500 см^3.

14.5 Пропанол-2, не содержащий хлоридов (**Предупреждение** — Воспламеняем, опасен для здоровья).

14.6 Раствор нитрата серебра концентрацией 0,01 моль/дм^3, стандартный водный раствор.

14.7 Реагент бифенил натрия, расфасованный в квадратные флаконы *или ампулы* вместимостью 15 см^3 (далее — ампулы). Для каждого анализа используют все содержимое одной ампулы. Одна ампула содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия. Реагент бифенил натрия хранят в соответствии с требованиями изготовителя в прохладном месте, но не в холодильнике. Перед использованием реагент нагревают примерно до 50 °С и тщательно встряхивают для гомогенизации.

14.8 Толуол, не содержащий хлоридов (**Предупреждение** — Воспламеняем, опасен для здоровья).

15 Подготовка аппаратуры

15.1 Повторное нанесение покрытия на хлорсеребряный электрод

Очищают металлические поверхности пары хлорсеребряных электродов мягким моющим средством и чистящим порошком. Промывают электроды дистиллированной водой. Погружают металлические концы электродов в насыщенный раствор хлорида калия. Один электрод соединяют с положительным полюсом батареи напряжением 1,6 В, а другой — с отрицательным полюсом. Несколько раз на несколько секунд меняют полярность, при этом каждый раз очищают и повторно наносят покрытие на индикаторный электрод (присоединен к положительному полюсу). При достаточном покрытии кончик индикаторного электрода становится фиолетовым в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

16 Проведение испытаний

16.1 Для предотвращения загрязнения при испытании следует соблюдать аккуратность. Для определения органического хлора выделяют отдельную стеклянную посуду. Перед использованием стеклянную посуду промывают дистиллированной водой, затем ацетоном. Избегают применения хлорсодержащих смазок для стеклянных кранов, например полимерной смазки на основе трифторхлорэтилена.

16.2 Помещают 50 см^3 толуола в делительную воронку вместимостью 250 см^3 и добавляют содержимое одной ампулы реагента бифенила натрия. Смесь тщательно перемешивают круговыми движениями и добавляют примерно 30 г взвешенной с точностью до 0,1 г промытой нафты, отогнанной из пробы нефти. Массу промытой нафты определяют по разности массы склянки с образцом и массы склянки после отбора пробы. Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое круговыми движениями. Полученный раствор или суспензия должен окраситься в сине-зеленый

цвет. При отсутствии такого окрашивания добавляют реагент бифенил натрия (каждый раз по одной ампуле) до получения раствора или суспензии сине-зеленого цвета.

16.3 После перемешивания смесь выдерживают 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 см^3 пропанола-2 и аккуратно перемешивают круговыми движениями в открытой делительной воронке до изменения цвета раствора от сине-зеленого до белого, что указывает на отсутствие свободного натрия. Воронку закрывают и осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. Затем добавляют 20 см^3 воды и 10 см^3 5М-ного раствора азотной кислоты. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. Проверяют реакцию водной фазы с помощью индикаторной бумаги конго красный. Если цвет бумаги не становится синим, то дополнительно добавляют 5М-ный раствор азотной кислоты порциями по 5 см^3 до получения синего окрашивания бумаги конго красный.

16.4 Водную фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 см^3 изооктана, и встряхивают. Затем водную фазу сливают в стакан для титрования вместимостью 250 см^3. Экстрагируют смесь образца и изооктана второй порцией воды объемом 25 см^3, подкисленной несколькими каплями 5М-ного раствора азотной кислоты. Добавляют второй экстракт в тот же стакан для титрования вместимостью 250 см^3. Раствор в стакане упаривают до объема 25—30 см^3 на горячей плитке, температуру которой поддерживают чуть ниже температуры кипения жидкости. Не следует упаривать экстракт до объема менее 25 см^3, т. к. в этом случае может произойти потеря органического хлора.

16.5 Раствор охлаждают, добавляют 100 см^3 ацетона и титруют потенциометрически стандартным 0,01М-ным раствором нитрата серебра, используя стеклянный электрод в паре с хлорсеребряным электродом. При использовании автоматического титратора, например фирмы Metrohm, применяют полумикробюретку клапанного типа вместимостью 5 см^3. При титровании с помощью pH метра, управляемого вручную, используют полумикробюретку вместимостью 5 см^3, обеспечивающую измерение объема титранта с точностью до 0,001 см^3.

16.6 При титровании вручную конечную точку определяют по графику, устанавливающему зависимость электродвижущей силы (эдс) от объема использованного раствора нитрата серебра. Для автоматического титратора конечной точкой является точка перегиба кривой титрования.

16.7 Выполняют холостой опыт при испытании каждой группы образцов, используя все реактивы, включая бифенил натрия, и выполняя все процедуры, за исключением ввода образца.

17 Обработка результатов

17.1 Вычисляют содержание органического хлора X, мкг/г, в нафте по формуле

$$X = \frac{(A - B)\,M\,35460}{W}, \qquad (5)$$

где A — объем титранта, израсходованный на титрование испытуемой пробы, см^3;

B — объем титранта, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3;

M — молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

35460 — коэффициент пересчета;

W — масса испытуемой пробы, г.

17.2 Массовую долю органического хлора в образце исходной пробы нефти можно получить, умножая массовую долю органического хлора в нафте (см. 17.1) на массовую долю нафты (см. 12.1).

Метод Б. Сжигание и микрокулонометрия

18 Аппаратура

18.1 Печь для сжигания

Для окисления органической матрицы испытуемого образца применяют электрическую печь, обеспечивающую поддержание температуры 800 °С.

18.2 Трубка для сжигания (пиролизная трубка)

Кварцевая трубка, конструкция которой обеспечивает перемещение испарившегося образца из зоны ввода пробы в зону окисления с помощью инертного газа, где проба смешивается с кислородом и

сгорает. Входной конец трубки должен быть оснащен септой (мембраной) для ввода образца шприцем и иметь боковые ответвления для ввода кислорода и инертного газа. Объем центральной зоны должен обеспечивать полное окисление образца.

18.3 Ячейка для титрования

Ячейка для титрования, имеющая входное отверстие для ввода газообразной пробы из трубки для сжигания. Ячейка должна быть оснащена индикаторным электродом и электродом сравнения для обнаружения изменения концентрации ионов серебра и парой анодно-катодных электродов для поддержания постоянной концентрации ионов серебра. Индикаторный электрод, электрод сравнения и анодный электрод должны быть покрыты серебром, катодный электрод должен быть из платиновой проволоки. Электрод сравнения погружен наполовину в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра. Электролит состоит из 70 %-ного раствора уксусной кислоты в воде.

18.4 Микрокулонометр

Микрокулонометр с регулированием усиления и смещения для измерения потенциала электродной пары (индикаторный электрод и электрод сравнения) и сравнения этого потенциала с потенциалом смещения, способный приложить усиленную разность потенциалов к паре электродов (рабочий и вспомогательный) для образования титранта. Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования выходного сигнала в содержание органического хлора в нанограммах или микрограммах.

18.5 Шприц для дозирования проб

Микрошприц вместимостью 50 мкл, обеспечивающий точную подачу от 5 до 50 мкл образца в пиролизную трубку. *Допускается применять микрошприц вместимостью 100 мкл, если при этом не снижается точность результатов определения.* Следует использовать иглу длиной 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов соответственно) для ввода пробы в зону сжигания температурой приблизительно 500 °С.

18.6 Обеспечивают медленное введение образца в трубку для сжигания с помощью шприцевого насоса с постоянной скоростью подачи или ручного дозирующего устройства. Скорость ввода не должна превышать 0,5 мкл/с.

19 Реактивы и материалы

19.1 Кислота уксусная ледяная. (**Предупреждение** — Коррозионноактивна, вызывает сильные ожоги).

19.2 Аргон, гелий, азот или двуокись углерода высокой чистоты (для хроматографии), используемые в качестве газа-носителя (**Предупреждение** — Эти газы обычно хранят в баллонах под высоким давлением. При утечке газов снижается содержание кислорода в воздухе).

19.3 Раствор электролита для ячейки — 70%-ная уксусная кислота. Смешивают 300 см^3 воды (6.2) с 700 см^3 уксусной кислоты (19.1) и тщательно перемешивают.

19.4 Стандартный исходный раствор хлора концентрацией 1000 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вводят точно 1,587 г хлорбензола и доводят объем до метки 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном).

Примечание 3 — Точную концентрацию хлора C_{Cl}, мг/дм^3, в полученном растворе вычисляют умножением массы хлорбензола на частное от деления атомной массы хлора на молекулярную массу хлорбензола и умножением результата на 2000 по формуле

$$C_{Cl} = \frac{w\,m_1\,2000}{m_2}, \qquad (6)$$

где w — масса взятого хлорбензола;

m_1 — атомная масса хлора;

m_2 — молекулярная масса хлорбензола.

19.5 Стандартный раствор хлора 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вводят 1,0 см^3 исходного раствора хлорбензола (19.4) и доводят объем до метки 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном).

19.6 Хлорбензол, ч. д. а.

19.7 Регуляторы подачи газа

Используют двухступенчатые регуляторы подачи реагента и газа-носителя.

19.8 Изооктан (2,2,4-триметилпентан), ч. д. а.

19.9 Кислород высокой чистоты, используемый в качестве реагента.

19.10 Ацетат серебра, очищенный порошок для приготовления насыщенного раствора электрода сравнения.

20 Подготовка аппаратуры

20.1 Настраивают анализатор в соответствии с инструкциями изготовителя.

20.2 Типичные рабочие условия анализатора:

расход кислорода O_2.....160 см^3/мин;

расход газа-носителя.....40 см^3/мин.

Температура печи:

зона ввода.....700 °С;

центральная зона и зона выхода.....800 °С.

Кулонометр:

напряжение смещения.....240 — 265 мВ;

коэффициент усиления.....~ 1200.

20.3 Устанавливают ячейку для титрования на нуль, оптимизируя напряжение смещения введением в ячейку 30 мкл воды, не содержащей хлоридов, используя иглу длиной 15,24 см (6 дюймов). Регулируют напряжение смещения вверх или вниз для сведения к минимуму суммарного значения, обусловленного эффектом разбавления.

21 Проведение испытаний

21.1 Аккуратно, чтобы предотвратить образование пузырьков, заполняют шприц вместимостью 50 *или 100* мкл приблизительно 30—40 мкл промытой нафты. Затем перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке 5 мкл и записывают объем жидкости в шприце. После введения образца опять отводят поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке 5 мкл и снова записывают объем жидкости в шприце. Разность значений этих двух объемов является объемом введенного образца.

21.2 Количество введенного образца можно определить другим способом — по разности масс шприца до и после введения образца. Этот метод обеспечивает лучшую прецизионность, чем метод с вычислением объема, при условии, что используют весы с погрешностью взвешивания ± 0,01 мг. Аккуратное обращение со шприцем позволяет получить удовлетворительную повторяемость результатов взвешивания.

21.3 Образец вводят в пиролизную трубку со скоростью не более 0,5 мкл/с.

21.4 При содержании органического хлора менее 5 мкг/г на результат испытания существенное влияние оказывают результаты холостого опыта «игла в мембране». Для улучшения прецизионности перед введением пробы или стандартного образца вставляют иглу шприца в горячую зону системы ввода и проводят холостое титрование (игла в мембране).

21.5 Для проб с содержанием органического хлора более 25 мкг/г следует вводить не более 5,0 мкл образца.

21.6 Проверяют стабильность работы системы, анализируя стандартный раствор хлора (19.5) каждые 4 ч. Работу системы считают стабильной, если результат определения содержания органического хлора не ниже 85 % значения, установленного для стандартного образца.

21.7 Повторяют процедуру измерения стандартного раствора не менее трех раз.

21.8 Ежедневно проверяют систему проведением холостого опыта с изооктаном (19.8). Вычитают результат холостого опыта из результатов, полученных как для испытуемого образца, так и стандартно-

го раствора. Обычно содержание органического хлора в холостом опыте «игла в мембране» (21.4) не превышает 0,2 мкг/г.

22 Обработка результатов

22.1 Вычисляют содержание органического хлора X (мкг/г) в нафте.

22.1.1 Содержание органического хлора X, мкг/г, при использовании микрокулонометров, отображающих содержание органического хлора в нанограммах, вычисляют по формулам:

$$X = \frac{A}{V\rho K} - \frac{B}{V\rho K} \tag{7}$$

или

$$X = \frac{A}{mK} - \frac{B}{mK}, \tag{8}$$

где A — показание на дисплее для испытуемого образца;

V — введенный объем испытуемого образца, мкл;

ρ — плотность испытуемого образца, г/см^3 (11.3);

K — коэффициент извлечения — отношение содержания органического хлора, определенного в стандартном растворе, к известному содержанию органического хлора в стандартном растворе минус содержание органического хлора в холостом опыте;

B — показание на дисплее для холостого опыта;

m — масса образца, мг.

Коэффициент извлечения K вычисляют по формуле

$$K = \frac{B_1}{V\rho C_{Cl}} - \frac{B}{V\rho C_{Cl}}, \tag{9}$$

где B_1 — показание на дисплее для стандартного раствора хлорбензола, мкг/г;

C_{Cl} — концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола, мг/дм^3.

22.1.2 Содержание органического хлора X, мкг/г, при использовании микрокулонометров с аналоговым выходным сигналом на регистраторе вычисляют по формуле

$$X = \frac{S\Pi 0{,}367}{RYmK} - B, \tag{10}$$

где S — площадь в соответствующих единицах;

Π — чувствительность записывающего устройства на полной шкале, мВ;

0,367 — значение, получаемое по формуле $\frac{(34{,}45\ \text{г Cl/экв})(10^{-3}\ \text{В/мВ})(10^{6}\ \text{мкг/г})}{(96500\ \text{Кл/экв})}$;

R — сопротивление, Ом;

Y — площадь, эквивалентная отклику регистрирующего устройства по всей шкале в секунду, измеряемая в единицах площади в секунду;

m — масса пробы, г;

K — коэффициент извлечения;

B — массовая доля органического хлора в холостом опыте, мкг/г.

22.2 Концентрацию органического хлора в исходной пробе образца нефти можно получить умножением концентрации органического хлора в нафте (см. 22.1) на выход нафты (см. 12.1).

23 Обеспечение качества /контроль качества (QA/QC)

23.1 Подтверждают рабочие характеристики прибора и процедуры испытаний проведением анализа QC образца.

23.1.1 Если в испытательной лаборатории (центре) уже установлены протоколы QA/QC, они могут быть использованы для подтверждения надежности результатов испытаний.

23.1.2 При отсутствии в испытательной лаборатории (центре) протоколов QA/QC в качестве системы качества QA/QC можно использовать приложение X1.

23.2 Пользователям настоящего метода испытаний следует иметь в виду, что в контрактных соглашениях одна или более сторон имеют право и могут сделать приложение Х1 обязательным руководством.

24 Прецизионность и смещение

24.1 Прецизионность настоящих методов испытаний получена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний.

24.1.1 Повторяемость (сходимость) *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании 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 20.

24.1.1.1 Метод А

Повторяемость метода А для органического хлора при его концентрации в образце исходной нефти более 1 мкг/г вычисляют по формуле

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

где X — массовая доля органического хлора, мкг/г.

24.1.1.2 Метод Б

Повторяемость метода Б для органического хлора при его концентрации в образце исходной нефти более 1 мкг/г вычисляют по формуле

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

где X — массовая доля органического хлора, мкг/г.

24.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из 20.

24.1.2.1 Метод А

Для органического хлора при концентрации его в образце исходной нефти более 1 мкг/г воспроизводимость вычисляют по формуле

$$R = 0{,}70(X + 0{,}33)^{0{,}644}, \quad (13)$$

где X — массовая доля органического хлора, мкг/г.

24.1.2.2 Метод Б

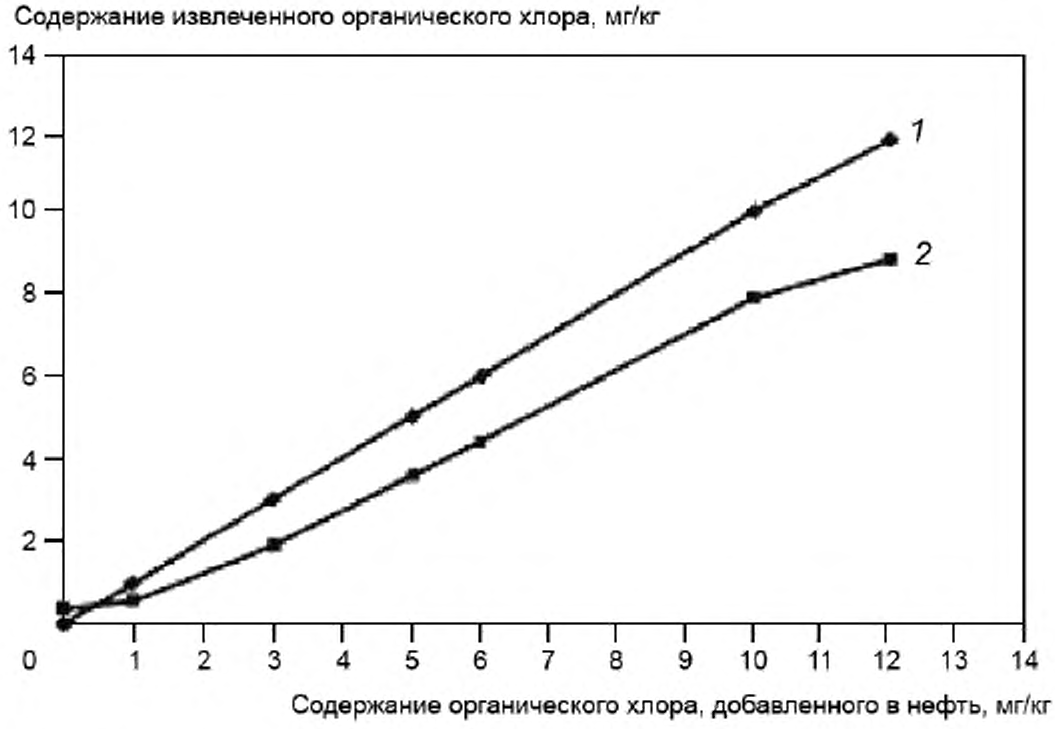
Для органического хлора при его концентрации в образце исходной нефти более 1 мкг/г воспроизводимость вычисляют по формуле

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

где X — массовая доля органического хлора, мкг/г.

24.2 Смещение

Смещение для методов А и Б было получено в результате анализа разных нефтей, в которые были добавлены известные концентрации разных хлорорганических соединений. Измеренные значения содержания органического хлора в них оказались меньше их истинного значения. Это происходит потому, что не все летучие компоненты перегоняются из нефти в условиях настоящего метода. Смещение приведено на рисунке 1, показывающем зависимость извлечения органического хлора от содержания хлора в добавленном хлорорганическом соединении.



1 — ожидаемое содержание органического хлора; *2* — полученное содержание органического хлора

Рисунок 1 — Извлечение добавленного органического хлора

Метод В. Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия

25 Аппаратура

25.1 Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр (РВДС) с вакуумированной спектрометрической частью в комплекте с компьютером и программным обеспечением для проведения количественного анализа. Можно использовать монохроматический РВДС.

Примечание 4 — Прецизионность метода получена на РВДС «Спектроскан МАКС-GV» с использованием стандартного образца висмута [5]. Допускается применять аппаратуру другого типа, например монохроматический РВДС типа Clora, не снижающую точность метода, приведенную в разделе 30.

25.2 Кюветы жидкостные вместимостью 1 см^3.

Примечание 5 — При применении монохроматических РВДС типа Clora используют кюветы изготовителя спектрометра.

25.3 Весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,0001 г.

25.4 Стаканчики стеклянные для взвешивания любого типа или колбы (плоскодонные или конические) со шлифом вместимостью не менее 50 см^3.

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

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

25.7 Цилиндры вместимостью 250, 500 см^3.

25.8 Баня ультразвуковая любого типа.

26 Реактивы и материалы

26.1 Изооктан, х. ч., для хроматографии, не содержащий хлоридов.

26.2 Хлорбензол — государственные стандартные образцы ГСО 3308—85 или ГСО 7142—95 объемом 1,5 см^3 с содержанием основного вещества не менее 99,9 % масс.

26.3 Стандартный образец [5] с массовой долей висмута 5000 мкг/г (внутренний стандарт).

Примечание 6 — При использовании монохроматических РВДС типа Clora испытания допускается проводить без стандартного образца.

26.4 Пленка полиэтилентерефталатная марки ПЭТ-КЭ толщиной 5 мкм.

26.5 Спирт этиловый ректификованный технический с содержанием основного вещества не менее 96 % об.

26.6 Моющее средство, не содержащее органического хлора.

Примечание 7 — Допускается применять реактивы и материалы другой квалификации при условии, что они не снижают точность метода, приведенную в разделе 31.

27 Подготовка аппаратуры

27.1 Подготовка спектрометра

27.1.1 Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией изготовителя.

27.1.2 Для контроля работы спектрометра используют твердотельный контрольный образец KO-GR — керамический диск, поставляемый в комплекте со спектрометром. Контрольный образец KO-GR, содержащий хлор и другие элементы (Mo, Rb, Ge, Cu, Cr, Fe, Ca, S, Si), используют для проверки рабочих характеристик прибора на аналитической линии хлора перед измерением градуировочных и испытуемых образцов. Значение интенсивности сигнала хлора контрольного образца KO-GR автоматически регистрируется (в списке измерений контрольного образца) и сравнивается со значением предыдущего измерения KO-GR. Допустимым считают изменение интенсивности аналитической линии хлора в образце KO-GR не более чем на 10 %. При превышении указанного значения следует убедиться в исправности спектрометра.

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

Таблица 1 — Условия выполнения 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)

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

27.2 Подготовка кювет и пипеток

27.2.1 Очищают кюветы 5—7 мин в ультразвуковой бане раствором моющего средства (26.6). Затем промывают кюветы дистиллированной водой, далее этиловым спиртом и сушат на воздухе.

Примечание 8 — Следует тщательно соблюдать процедуру подготовки кювет, т. к. их чистота является важным фактором обеспечения точности метода.

27.2.2 Очищают пипетки промыванием — три раза раствором моющего средства (26.6), потом дистиллированной водой, далее этиловым спиртом и затем сушат.

28 Градуировочные характеристики

Градуировочную зависимость получают с использованием шести градуировочных образцов (ГО-1 — ГО-6) , приготовленных из шести градуировочных растворов (ГР-1 — ГР-6), с массовой долей хлора от 0 до 50 мкг/г.

28.1 Приготовление градуировочных растворов

28.1.1 Приготовление исходного раствора

28.1.1.1 Готовят исходный раствор хлорбензола в изооктане с массовой долей хлора 1507 мкг/г. Вычисляют массу хлорбензола m_1, г, в государственном стандартном образце (далее — ГСО) по формуле

$$m_1 = \rho V, \tag{15}$$

где ρ — плотность хлорбензола, равная 1,107 г/см^3;

V — объем ГСО.

28.1.1.2 Вычисляют массу органического хлора, m_{Cl} , г, в ГСО по формуле

$$m_{Cl} = m_1 \omega_{Cl}, \tag{16}$$

где m_1 — масса хлорбензола, г;

ω_{Cl} — массовая доля хлора в хлорбензоле.

28.1.1.3 ГСО 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 содержит 1507 мкг/г хлора.

28.1.2 Приготовление градуировочных растворов ГР-1 — ГР-6

28.1.2.1 Готовят шесть градуировочных растворов (ГР-1 — ГР-6) с массовой долей хлора 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0 ppm весовым способом из исходного раствора хлорбензола в изооктане (28.1.1) и изооктана. Взвешивают стаканчики для градуировочных растворов, маркированные ГР-1 — ГР-6, на весах с точностью до 0,0001 г. Во взвешенный стаканчик, пипеткой (25. 5) или пипеткой-дозатором (25.6) вносят исходный раствор (28.1.1) и изооктан в количествах, указанных в таблице 2. Масса каждого градуировочного раствора должна быть равна (25,0 ± 0,1) г.

28.1.2.2 Вычисляют массовую долю хлора в каждом градуировочном растворе $X_{ГР\text{-}i}$ по формуле

$$X_{ГР\text{-}i} = \frac{1507 m_2}{m_2 + m_3}, \tag{17}$$

где m_2 — масса исходного раствора в соответствии с таблицей 2, г;

m_3 — масса изооктана в соответствии с таблицей 2, г.

Таблица 2 — Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор	Содержание хлора, ppm	Масса исходного раствора (содержание хлора 1507 ppm), г	Масса изооктана, г
ГР-1	0,0	0,0000	25,000
ГР-2	2,0	0,0332	24,9678
ГР-3	5,0	0,0829	24,9171
ГР-4	10,0	0,1659	24,8341
ГР-5	20,0	0,3318	24,6682
ГР-6	50,0	0,8295	24,1705

Примечание 9 — Градуировочные растворы хранят не более 3 сут. в плотно закрытых стаканчиках для взвешивания в темном прохладном месте.

28.2 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы — это градуировочные растворы хлорбензола в изооктане (27.1.2) с введенным внутренним стандартом (стандартный образец висмута по 26.3). В каждый стаканчик, со-

держащий (25,0 ± 0,1) г градуировочного раствора ГР-1 — ГР-6, добавляют (2,5±0,1) г внутреннего стандарта (26.3) и маркируют полученные растворы ГО-1 — ГО-6. Содержимое стаканчиков тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин. Затем стаканчики закрывают крышками.

28.3 Получение градуировочных характеристик

28.3.1 Заполнение кюветы

Снимают с кюветы металлическое кольцо и промывают ее двумя порциями градуировочного образца с помощью пипетки или пипетки-дозатора, предварительно промытых два раза градуировочным образцом, и заполняют кювету градуировочным образцом до образования выпуклого мениска высотой не более 1 мм. Вырезают из полиэтилентерефталатной пленки квадрат со стороной примерно 5 см, не касаясь центральной части его поверхности. Закрывают кювету пленкой и закрепляют ее на кювете с помощью металлического кольца, обеспечивая равномерное натяжение пленки. При неравномерном натяжении пленки или при наличии пузырьков воздуха в кювете пленку удаляют, добавляют небольшую порцию градуировочного образца, закрывают кювету новой пленкой и снова закрепляют ее. Удаляют остатки градуировочного образца с наружной поверхности кюветы фильтровальной бумагой. Заполненную кювету помещают в кюветодержатель и устанавливают в пробозагрузочное устройство спектрометра.

28.3.2 Проведение измерений градуировочных образцов

Измеряют содержание хлора в каждом из шести градуировочных образцов два раза с использованием двух разных кювет. Заполняют кюветы градуировочным образцом непосредственно перед измерением. Каждый образец маркируют ГО-*n*-*m*, где *n* — номер градуировочного образца, *m* — номер кюветы.

28.3.2.1 Перед измерением градуировочных образцов проводят измерение контрольного образца КО-GR с автоматической регистрацией интенсивности сигнала на аналитической линии хлора.

28.3.2.2 Измерение градуировочных образцов проводят в порядке увеличения в них содержания хлора. Заполняют по 28.3.1 две кюветы градуировочным образцом ГО-1 и маркируют ГО-1-1 и ГО-1-2. Устанавливают в кюветное отделение анализатора кюветодержатель с контрольным образцом КО-GR (27.1.2) и кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1, включают режим «Измерение». После завершения анализа режим «Измерение» автоматически выключается и результат измерения содержания хлора в образце ГО-1-1 отображается на экране монитора. Заменяют в кюветодержателе градуировочный образец ГО-1-1 на ГО-1-2 и повторяют измерение. Анализ градуировочных образцов ГО-2 — ГО-6 проводят аналогично процедуре измерения градуировочного образца ГО-1. Контрольный образец КО-GR остается в кюветном отделении на протяжении всего измерения.

28.3.2.3 По результатам измерений градуировочных образцов в автоматическом режиме получают градуировочные характеристики. Правильность градуировочных характеристик оценивают в соответствии с приложением А.

28.3.2.4 При постоянной эксплуатации спектрометра градуировочные характеристики получают два раза в месяц.

29 Проведение испытаний

29.1 Подготовка пробы

В пробу свежеотогнанной и промытой нафты (11.1) массой (25,0 ± 0,1) г вводят (2,5 ± 0,01) г внутреннего стандарта и тщательно перемешивают чистой стеклянной палочкой. Заполняют две кюветы по 28.3.1.

29.2 Испытания

В соответствии с 28.3.2.2 проводят два последовательных измерения одной испытуемой пробы в двух кюветах. Результаты измерений сигнала хлора пробы в обеих кюветах регистрируются автоматически. Вычисляют единичный результат испытаний X_i [мкг/г (ppm)] как среднеарифметическое значение результатов двух последовательных измерений одной испытуемой пробы в двух кюветах.

30 Обработка результатов

Содержание органического хлора X, мкг/г (ppm), в нафте вычисляют как среднеарифметическое значение двух единичных результатов измерений по формуле

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (18)$$

где X_1 и X_2 — единичные результаты измерений.

Примечание 10 — При необходимости можно вычислить массовую долю органического хлора в исходной пробе нефти, умножением массовой доли органического хлора в нафте на выход нафты (см. 12.1).

31 Прецизионность

31.1 Прецизионность метода была определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Прецизионность установлена для массовой доли органического хлора в нафте в диапазоне от 5 до 50 мкг/г (ppm).

31.1.1 Повторяемость (сходимость) *r*

Расхождение двух единичных результатов измерений, 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 1,3 мкг/г (ppm) только в одном случае из 20.

31.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать 2,0 мкг/г (ppm) только в одном случае из 20.

Приложение Х1
(справочное)

Основные положения контроля качества результатов испытаний

Х1.1 Подтверждают работу аппаратуры проведением испытания контрольного образца (QC).

Х1.2 Перед проведением мониторинга измерительного процесса пользователю настоящего метода необходимо определить среднее значение определяемой величины и граничные значения контрольного образца QC (см. стандарт [6] и руководство [7]).

Х1.3 Регистрируют результаты образца QC и проводят анализ, используя контрольные карты или другую статистически равноценную процедуру, для установления статуса статистического контроля всего процесса испытания (см. стандарт [6] и руководство [7]). Причины появления любых выпадающих данных должны быть исследованы. Результаты исследования могут, но не обязательно, указать на необходимость повторной калибровки прибора.

Х1.4 При отсутствии конкретных требований, приведенных в настоящем методе испытаний, частота анализа образца QC определяется значимостью качества проводимого измерения, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно образец QC следует анализировать каждый день перед рутинным испытанием образцов. Частоту анализа образца QC увеличивают при ежедневном анализе большого количества образцов. Однако если показано, что испытание находится под статистическим контролем, можно уменьшить частоту испытания образца QC. Прецизионность результатов испытания образца QC следует периодически сравнивать с прецизионностью настоящего метода, чтобы убедиться в качестве получаемых данных.

Х1.5 Рекомендуется, по возможности, выбирать тип образца QC, представительного по отношению к обычно анализируемым образцам. На период проведения испытаний QC образцы должны быть в достаточном количестве и сохранять однородность и стабильность в условиях хранения.

Х1.6 Для дополнительных инструкций по использованию образцов QC и приемам работы с контрольными картами следует обратиться к стандарту [6] и руководству [7].

Приложение А
(обязательное)

Проверка правильности градуировочных характеристик

А.1 Градуировочную зависимость массовой доли хлора X, мкг/г, от измеренных интенсивностей аналитических линий хлора и висмута определяют по формуле

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

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

C_{Cl} — скорость счета на линии хлора, за исключением фона, имп/с;

C_{Bi} — скорость счета на линии висмута, за исключением фона, имп/с.

А.2 Градуировочные характеристики на экране монитора отображаются в виде градуировочного графика, уравнения градуировочной зависимости со значениями соответствующих коэффициентов и значения смещений полученных точек от графика. Полученную градуировочную зависимость считают правильной, если среднеквадратическое отклонение σ* значений полученных смещений от значений, вычисленных по методу наименьших квадратов, не превышает 1,5 мкг/г. Если σ превышает это значение, то выявляют наиболее удаленную точку на графике и исключают градуировочный образец, которому соответствует это значение. Взамен исключенного градуировочного образца готовят новый градуировочный раствор по 28.1, а из него — новый градуировочный образец по 28.2. Проводят измерения этого градуировочного образца по 29.2, обозначая его в списке образцов как ГО-x-3 и ГО-x-4 соответственно, где x — номер исключенного градуировочного образца. Если значение σ для вновь полученной градуировочной зависимости не превышает 1,5 мкг/г, то данную градуировочную зависимость используют при испытании проб. Если σ превышает 1,5 мкг/г, то градуировочную зависимость получают заново с использованием свежеприготовленных градуировочных образцов во всем диапазоне массовой доли хлора.

А.3 Проверка стабильности градуировочной зависимости

Стабильность градуировочной зависимости поддерживается автоматически программным обеспечением спектрометра.

* σ вычисляется автоматически после построения градуировочного графика программным обеспечением «Количественный анализ (QAV)».

Библиография

[1] АСТМ Д 86 (ASTM D 86) — Метод перегонки нефтепродуктов при атмосферном давлении (Test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure)

[2] АСТМ Д 1193 (ASTM D 1193) — Спецификация на реактив воду (Specification for reagent water)

[3] АСТМ Д 4057 (ASTM D 4057) — Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов (Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products)

[4] АСТМ Д 4177 (ASTM D 4177) — Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов (Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products)

[5] CONOSTAN® — Стандартный образец висмута (Bi) фирмы ConocoPhillips Specialty Products Inc.

[6] АСТМ Д 6299 (ASTM D 6299) — Руководство по применению статистических методов обеспечения качества и контрольных карт для оценки характеристик аналитической системы измерения (Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance)

[7] АСТМ МНЛ7 ASTM MNL7 — Руководство по представлению данных анализа контрольных карт, 6-е издание. Раздел 3. Контрольная карта для отдельных наблюдений (Manual of presentation of data control chart analysis, 6th ed., Section 3: Control chart for individuals)

УДК 665.61:543.635.9:543.216.131:006.354 МКС 75.040 MOD

Ключевые слова: нефть, органический хлор, методы определения

Редактор *А.А. Бражников*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60 ×84 1/8.
Усл. печ. л. 2,79. Тираж 40 экз. Зак. 3738.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru