

Утвержден и введен в действие
Постановлением Государственного
комитета СССР по стандартам
от 19 мая 1975 г. N 1342

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НЕФТЕПРОДУКТЫ ТЕМНЫЕ

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

**Dark petroleum products.
Accelerated method for determination of sulphur**

ГОСТ 1437-75

Список изменяющих документов
(в ред. Изменения N 1, утв. в мае 1981 г., Изменения N 2, утв. в июне 1987 г.,
Изменения N 3, утв. в феврале 1993 г.)

Группа Б09

ОКСТУ 0209

Дата введения
1 января 1977 года

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Разработан и внесен Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР.

Разработчики: А.Г. Гонсалес, И.Е. Жалнин, Н.П. Соснина, З.В. Масенникова, А.Ф. Ляшенко, А.И. Ершова, Л.М. Городишер.

2. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.05.75 N 1342.

3. Взамен ГОСТ 1437-56.

4. Ссылочные нормативно-технические документы

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 177-88	1.1
ГОСТ 1770-74	1.1
ГОСТ 3044-84	1.1
ГОСТ 3118-77	1.1
ГОСТ 3164-78	1.1
ГОСТ 4204-77	1.1
ГОСТ 4328-77	1.1
ГОСТ 4517-87	2.1.3
ГОСТ 4919.1-77	1.1
ГОСТ 5556-81	1.1
ГОСТ 8504-71	1.1
ГОСТ 9147-80	1.1

ГОСТ 9736-91	1.1
ГОСТ 9932-75	1.1
ГОСТ 10929-76	1.1
ГОСТ 16799-79	3.1, примечание
ГОСТ 17299-78	1.1
ГОСТ 18300-87	1.1
ГОСТ 20490-75	1.1
ГОСТ 25336-82	1.1
ГОСТ 25794.1-83	1.1
ГОСТ 25794.2-83	1.1
ГОСТ 29227-91	1.1
ГОСТ 29251-91	1.1
ТУ 6-09-5360-87	1.1
ТУ 16-671.025-84	1.1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 2-93).

6. Переиздание (апрель 1994 г.) с Изменениями N 1, 2, 3, утвержденными в мае 1981 г., июне 1987 г., феврале 1993 г. (ИУС 8-81, 9-87, 8-93).

Настоящий стандарт устанавливает ускоренный метод определения массовой доли серы не менее 0,1% в темных нефтепродуктах, включая масла и остаточные нефтепродукты, а также нефти, кокс и серосодержащие присадки.

Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в струе воздуха, улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором гидроксида натрия.

Стандарт не распространяется на присадки, содержащие металлы, фосфор и хлор, а также на масла с этими присадками.

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

1.1. Аппарат для определения массовой доли серы, в который входят:

печь электрическая трубчатая горизонтальная длиной не менее 130 мм, внутренним диаметром 25 - 30 мм, с нихромовой обмоткой, обеспечивающей температуру нагрева 900 - 1000 °С, или печь электрическая трубчатая для микроанализа органических соединений с термодарой ПП-1, разъемная СУОЛ-0,25.1,1/12 МР, обеспечивающая нагрев до 1200 °С;

автотрансформатор лабораторный типа ЛАТР-1М или типа ЛАТР-2М, или типа АО СН по ТУ 16-671.025-84, или другого аналогичного типа;

милливольтметр по ГОСТ 9736-91 с градуировкой ХА с диапазоном измерения от 0 до 1100 °С или с градуировкой ПП-1 с диапазоном измерения от 0 до 1300 °С или потенциометр по ГОСТ 3044-84 с градуировкой ХА с диапазоном измерения от 0 до 1100 °С;

термопара типа ТХА (хромель-алюмель) или типа ТПП (платина-платинородий);

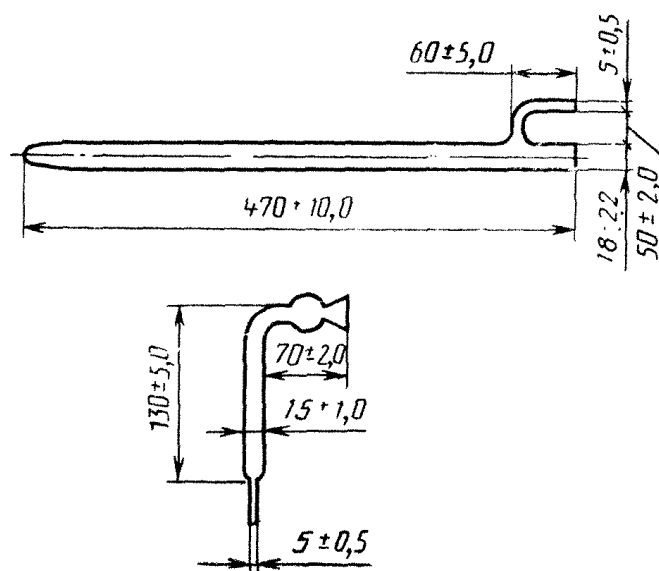
насос водоструйный;

воздуходувка или компрессор лабораторный, или общая магистраль для нагнетания воздуха;

реометры стеклянные лабораторные по ГОСТ 9932-75 типа РКС или любое другое измеряющее устройство с пределами измерения от 0 до 1,0 дм³/мин;

трубка кварцевая с кварцевым коленом (черт. 1);

Кварцевая трубка



Черт. 1

склянки для очистки воздуха вместимостью не менее 250 см³;
 допускается использовать прибор типа ПОСТ;
 цилиндры измерительные или мензурки вместимостью 50, 250 см³ по [ГОСТ 1770-74](#);
 пипетки с делениями вместимостью 5 и 10 см³, бюретки вместимостью 5 и 10 см³ с ценой деления 0,02 см³, бюретки вместимостью 25 см³ с ценой деления 0,1 см³ любого типа по [ГОСТ 29227-91](#), [ГОСТ 29251-91](#);
 колбы конические стеклянные лабораторные по [ГОСТ 25336-82](#) вместимостью 250 см³;
 трубки хлоркальциевые любого типа;
 посуда лабораторная. Лодочки фарфоровые типа ЛС N 1 или 2 по [ГОСТ 9147-80](#); допускается применять кварцевые лодочки тех же размеров; ступка с пестиком. Стакан фарфоровый;
 капельницы лабораторные стеклянные по [ГОСТ 25336-82](#);
 груша резиновая;
 микрошпатель металлический;
 набор сит с отверстиями размером от 0,10 до 0,25 мм;
 водорода перекись (пергидроль) по [ГОСТ 10929-76](#) или по [ГОСТ 177-88](#) медицинская или техническая, марки А и Б;
 смешанный кислотно-основной индикатор (метиловый красный и метиленовый голубой), готовят по [ГОСТ 4919.1-77](#);
 фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6-09-5360-87, спиртовой раствор с массовой долей 1% готовят по [ГОСТ 4919.1-77](#);
 калий марганцовокислый по [ГОСТ 20490-75](#), х.ч. или ч.д.а., раствор молярной концентрации $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль} / \text{дм}^3$ (0,1 н.), готовят по [ГОСТ 25794.2-83](#);
 калий йодноватокислый кислый по [ГОСТ 8504-71](#), х.ч. или ч.д.а., или калий фталевокислый кислый х.ч. или ч.д.а.;
 кальций хлористый плавленный;
 аскарит ч. или известь натронная;
 спирт этиловый ректификованный технический по [ГОСТ 18300-87](#), высший сорт, или спирт технический этиловый по [ГОСТ 17299-78](#) марки А;
 вата медицинская гигроскопическая по [ГОСТ 5556-81](#);
 шамот с частицами размером более 0,1 мм, прокаленный при 900 - 950 °С;
 вода дистиллированная рН 5,4 - 6,6;
 кислота серная по [ГОСТ 4204-77](#), х.ч. или ч.д.а., молярные растворы концентраций $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль} / \text{дм}^3$ (1 н.), готовят по [ГОСТ 25794.1-83](#), и

$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ (0,02 н.);

натрия гидроокись по [ГОСТ 4328-77](#), х.ч. или ч.д.а., концентрированный раствор, готовят по п. 2.1.1, и раствор молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ (0,02 н.);

масло вазелиновое медицинское по [ГОСТ 3164-78](#) или любое маловязкое минеральное масло, проверенное на отсутствие серы;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности;

колбы мерные вместимостью 1 дм³ по [ГОСТ 1770-74](#);

кислота соляная по [ГОСТ 3118-77](#), х.ч. или ч.д.а., раствор молярной концентрации $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Допускается готовить растворы, используя стандарт-титры (фиксаналы) в ампулах.

Допускается применять импортную аппаратуру, посуду по классу точности и реактивы с квалификацией чистоты не ниже указанных в стандарте.

(Измененная редакция, Изм. N 1, 2, 3).

2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Приготовление 0,02 моль/дм³ (0,02 н.) раствора гидроокиси натрия

2.1.1. В фарфоровом стакане в 100 см³ воды растворяют 100 г гидроокиси натрия. После охлаждения раствора до комнатной температуры его переносят в стеклянную или полиэтиленовую емкость, закрывают резиновой или полиэтиленовой пробкой и в течение 2 - 3 недель выдерживают до полного осаждения углекислого натрия. Полученный раствор декантируют и берут для анализа верхний прозрачный слой.

(Измененная редакция, Изм. N 3).

2.1.2. Кислый йодноватокислый калий дважды перекристаллизовывают, для этого готовят насыщенный водный раствор при 60 °С. Раствор в горячем состоянии фильтруют, затем охлаждают в бане, наполненной водой со льдом. Выделившиеся кристаллы отделяют и сушат при 95 - 100 °С до постоянной массы. Перекристаллизованный кислый йодноватокислый калий хранят в темной посуде в темноте.

При отсутствии кислого йодноватокислого калия молярную концентрацию (нормальность) можно устанавливать по кислому фталевокислому калию. Реактив предварительно перекристаллизовывают при температуре не ниже 25 °С во избежание образования кристаллов трифталата калия. Полученные кристаллы сушат до постоянной массы при 110 - 115 °С.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

2.1.3. В отстоявшемся прозрачном концентрированном растворе (п. 2.1.1) устанавливают содержание гидроокиси натрия по плотности (с применением таблиц) или титрованием. При титриметрическом определении 1 см³ раствора доводят водой до 40 см³ и титруют раствором серной или соляной кислот концентрации 1 моль/дм³.

1 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации точно $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ или соляной кислоты молярной концентрации точно $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ соответствует 0,04 г гидроокиси натрия.

Для приготовления раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают рассчитанный в соответствии с [Приложением](#) объем концентрированного раствора, содержащего 4,0 г гидроокиси натрия, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, не содержащей углекислоты, и перемешивают.

Дистиллированную воду, не содержащую углекислоту, готовят по [ГОСТ 4517-87](#).

(Измененная редакция, Изм. N 3).

2.1.4. Коэффициент поправки раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ определяют по кислому йодноватокислому калию или кислому фталевокислому калию.

В три конические колбы помещают 0,420 - 0,525 г кислого йодноватокислого калия или по 0,4 г кислого фталевокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 35 см³ горячей воды. После охлаждения добавляют при использовании кислого йодноватокислого калия 8 капель смешанного индикатора (метилоранж и метиленовый голубой) и титруют до перехода

фиолетовой окраски раствора в ярко-зеленую, а при использовании кислого фталевокислого калия добавляют 3 - 4 капли фенолфталеина и титруют до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с (без перемешивания).

Примечания.

1. Верхний конец бюретки должен быть защищен хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом или натронной известью и хлористым кальцием.
2. Допускается определять коэффициент поправки раствора едкого натра по янтарной кислоте.

2.1.5. Коэффициент поправки вычисляют по формуле

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V},$$

где m_1 - масса навески установочного вещества (кислого йодноватокислого калия или кислого фталевокислого калия), г;

M_1 - молярная масса эквивалента установочного вещества (389,91 - для кислого йодноватокислого калия, 204,23 - для кислого фталевокислого калия), г/моль;

c_1 - заданная концентрация вещества в растворе, моль/дм³;

V - объем анализируемого раствора, израсходованный на титрование, см³.

Точную концентрацию (моль/дм³) раствора определяют по формуле

$$c = c_1 \cdot K,$$

где K - коэффициент поправки.

Точная концентрация вещества в растворе выражается четырьмя значащими цифрами после запятой.

Точную концентрацию 0,1 моль/дм³ раствора гидроокиси натрия проверяют не реже одного раза в месяц.

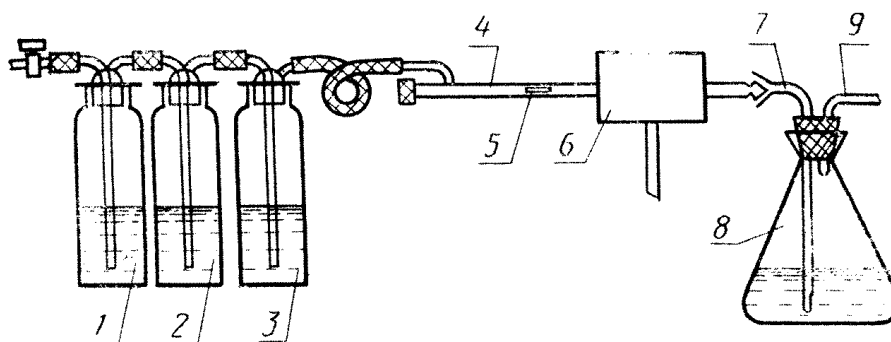
2.1.6. Раствор гидроокиси натрия концентрации 0,02 моль/дм³ готовят из 0,1 моль/дм³ раствора гидроокиси натрия (п. 2.1.3) разбавлением дистиллированной водой в соотношении 1:5.

Разбавленный раствор гидроокиси натрия концентрации 0,02 моль/дм³ применяют свежеприготовленным. Устойчивость раствора - 8 ч.

2.1.4 - 2.1.6. (Введены дополнительно, Изм. N 3).

2.2. Подготовка аппаратуры

2.2.1. Собирают систему (черт. 2) для очистки воздуха. Для этого первую склянку заполняют приблизительно на половину объема 0,1 моль/дм³ раствором марганцовокислого калия, вторую - концентрированным раствором гидроокиси натрия и третью - ватой и соединяют их последовательно резиновой трубкой. В приемник наливают 150 см³ воды, 5 см³ пергидроля и 7 см³ 0,01 моль/дм³ (0,02 н.) раствора серной кислоты. Приемник закрывают резиновой пробкой, снабженной кварцевым коленом и отводной трубкой. Колено присоединяют с помощью шлифа к кварцевой трубке, которую устанавливают горизонтально в печи. Другой конец трубки закрывают резиновой прокладкой и через боковой отросток присоединяют к очистительной системе, соединенной с приспособлением для нагнетания воздуха. Перед очистительной системой устанавливают устройство для измерения скорости потока воздуха.



1 - склянка с марганцовокислым калием; 2 - склянка с 40%-ным раствором гидроксида натрия; 3 - склянка с гигроскопической ватой; 4 - кварцевая трубка; 5 - лодочка; 6 - электропечь; 7 - кварцевое колено; 8 - приемник; 9 - отводная трубка

Черт. 2

(Измененная редакция, Изм. N 1, 3).

2.2.2. Перед проведением анализа собранный аппарат проверяют на герметичность. Для этого отводную трубку приемника присоединяют к водоструйному насосу, через всю систему просасывают воздух и закрывают кран на отводной трубке очистительной системы. При этом не должно появляться пузырьков воздуха в приемнике и очистительной системе. В случае негерметичности системы все места соединений обрабатывают мыльной водой, находят место пропуска и устраняют его.

2.2.3. Одновременно включают печь и постепенно нагревают ее до 900 - 950 °С. Для регулирования и измерения температуры нагрева печи включают автотрансформатор и вставляют в печь термопару так, чтобы ее спай находился в середине печи, концы термопары присоединяют к измерительному прибору.

2.2.4. Прибор типа ПОСТ настраивают и эксплуатируют в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническим описанием прибора.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Анализируемый нефтепродукт взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в фарфоровой лодочке, на дно которой помещено небольшое количество шамота. Навеску равномерно распределяют по всей лодочке. Массу анализируемого вещества берут по табл. 1.

Таблица 1

Предполагаемое содержание серы в нефтепродукте, %	Масса навески, г
Менее 2	0,2 - 0,1
2 - 5	0,1 - 0,05

Если в анализируемом нефтепродукте содержится более 5% серы, то его предварительно разбавляют медицинским или любым маловязким минеральным маслом, проверенным на отсутствие серы, так, чтобы содержание серы не превышало 5%.

Примечание. При анализе высокосернистых продуктов (с содержанием серы более 5%) вместо разбавления допускается взятие навесок на микровесах менее 0,03 г с погрешностью не более 0,00003 г.

При анализе нефтяного кокса пробу подготавливают по ГОСТ 16799-79 с последующим измельчением в ступке.

При анализе нефтей навеску берут в количестве 0,05 - 0,10 г.

3.2. Массу нефтепродукта в лодочке засыпают предварительно просеянным и прокаленным шамотом (массу кокса шамотом не засыпают) и помещают в кварцевую трубку перед входом в печь. Трубку быстро закрывают пробкой и пропускают через систему воздух со скоростью около 0,5 дм³/мин, измеряя скорость подачи воздуха с помощью реометра или другого измеряющего устройства.

Сжигание нефтепродукта проводят при 900 - 950 °С в течение 30 - 40 мин, а для летучих продуктов (нефтей) и продуктов, содержащих 50% и более ароматических соединений, в течение 50 - 60 мин, постепенно передвигая трубку с лодочкой вдоль печи, не давая продукту воспламениться. После этого трубку с лодочкой помещают в центральную, наиболее раскаленную часть печи, где ее прокаливают еще в течение 15 мин.

3.3. По окончании сжигания трубку с лодочкой постепенно в течение 10 - 15 мин отодвигают в обратном направлении, отсоединяют приемник от трубки и промывают кварцевое колено 25 дм³ дистиллированной воды, сливая ее в приемник. Содержимое приемника титруют 0,02 моль/дм³ (0,02 н.) раствором гидроокиси натрия в присутствии 8 капель смешанного индикатора до перехода фиолетовой окраски раствора в ярко-зеленую. Если продукт содержит более 2% серы, то для титрования применяют бюретку вместимостью на 25 см³.

3.1 - 3.3. (Измененная редакция, Изм. N 1, 3).

3.4. Перед анализом проб нефтепродуктов проводят контрольный опыт в тех же условиях (по пп. 3.2 - 3.3, но без навески нефтепродукта).

(Измененная редакция, Изм. N 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{16 \cdot c \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100}{1000 \cdot m_2},$$

где V_0 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

V_1 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование после сжигания нефтепродукта, см³;

c - молярная концентрация вещества эквивалента, моль/дм³;

16 - эквивалентная масса серы, г;

m_2 - масса продукта, взятого на анализ, г.

4.2. При разбавлении нефтепродукта маслом массовую долю серы (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{16 \cdot c \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100 \cdot m_3}{m_4 \cdot m_5 \cdot 1000},$$

где m_3 - суммарная масса медицинского масла и продукта, взятого на разбавление, г;

m_4 - масса высокосернистого продукта, взятого на разбавление, г;

m_5 - масса смеси, взятой на анализ, г.

4.1, 4.2. (Измененная редакция, Изм. N 3).

4.3. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух последовательных определений. Результат округляют до 0,01%.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

4.4, 4.5. (Исключены, Изм. N 2).

5. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

5.1. Сходимость

Результаты определения, полученные последовательно одним лаборантом, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95%), если расхождение между ними не превышает значения, указанные в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Сходимость, %	Воспроизводимость, %
До 1,0	0,05	0,20
Св. 1,0 до 2,0	0,05	0,25
" 2,0 " 3,0	0,10	0,30
" 3,0 " 5,0	0,10	0,45

5.2. Воспроизводимость

Результаты анализа, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95%), если расхождение между ними не превышает значения, указанные в табл. 2.

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. N 2).

Приложение
Рекомендуемое

ПРИМЕР РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ГИДРООКИСИ НАТРИЯ, ПРИГОТОВЛЕННОГО ПО ПП. 2.1.1 И 2.1.3

Допустим, что концентрированный раствор имеет плотность 1,410 г/см³. По таблице находим, что концентрация гидроокиси натрия равна 38%. Требуется приготовить 1 дм³ раствора с(NaOH) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

Грамм-эквивалент гидроокиси натрия равен 40,00.

В мерной колбе в 1 дм³ дистиллированной воды растворяют 4,00 г гидроокиси натрия (40,00 × 0,1 = 4,00 г). 100 г концентрированного раствора содержат 38,0 г гидроокиси натрия. Можно определить, в каком количестве раствора (X) содержится 4,00 г гидроокиси натрия.

Составим пропорцию:

$$100 : 38,00 = X : 4,00, \text{ откуда}$$

$$X = 10,53 \text{ г.}$$

Вычисляем объем полученного количества раствора (X):

$$10,53 : 1,410 = 7,5 \text{ см}^3.$$

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 7,5 см³ концентрированного раствора гидроокиси натрия и доводят до метки дистиллированной водой.

Полученный раствор гидроокиси натрия концентрации с(NaOH) = 0,1 моль/дм³ (1 н.) хранят в полиэтиленовых сосудах.

(Введено дополнительно, Изм. N 3).