

Утвержден
Постановлением
Госстандарта России
от 9 марта 2004 г. N 143-ст

Дата введения -
1 января 2005 года

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

PETROLEUM. METHODS FOR DETERMINATION OF ORGANIC CHLORIDES

ГОСТ Р 52247-2004

Список изменяющих документов
(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования
от 12.12.2006 N 299-ст)

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. N 143-ст.

[Изменением N 1](#), утвержденным [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст, дополнительные положения, учитывающие потребности национальной экономики Российской Федерации и особенности российской национальной стандартизации в разделах 24 - 30 и Приложении Б - выделены курсивом. В электронной версии документа выделения курсивом отсутствуют.

[Изменением N 1](#), утвержденным [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст, 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. В официальном тексте документа такое выделение отсутствует.

3. Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM 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.
(п. 3 в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

4. Введен впервые.

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.

1. Область применения

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

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

А - перегонка, восстановление бифенилом натрия и потенциметрическое титрование;

Б - перегонка, сжигание и микрокулометрическое титрование;

В - перегонка, рентгенофлуоресцентное определение.

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

Примечание - Метод В "рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия" является отечественной разработкой и предусматривает использование отечественной аппаратуры.

(примечание введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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

По содержанию хлорорганических соединений во фракции нефти 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 нефти восстановлением бифенилом натрия с последующим потенциметрическим титрованием.

1.4. Метод Б устанавливает определение хлорорганических соединений в промытой фракции нефти сжиганием в среде кислорода с последующим микрокулометрическим 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.

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

(п. 1.7 введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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

ГОСТ 18300-87. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

ГОСТ 2517-85. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

Примечание. Оригиналы международных стандартов - во ВНИИКИ Госстандарта России.

3. Сущность методов

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

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

3.2. Используют три метода определения хлорорганических соединений.

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

3.2.1. Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия (метод А).

Промытую фракцию нефти, 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 куб. см, добавляют ацетон и проводят потенциометрическое титрование.

3.2.2. Сжигание и микрокулонометрическое титрование (метод Б).

Промытую фракцию нефти, 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 с температурой приблизительно 800 °С. Органически связанный хлор превращается в хлориды или оксихлориды, которые затем попадают в ячейку для титрования, где они взаимодействуют с ионами серебра. Израсходованные таким образом ионы серебра восстанавливаются микрокулонометрическим титрованием.

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

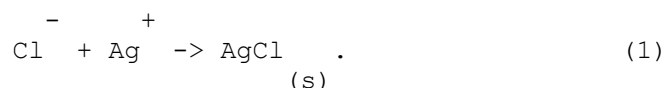
Суммарный ток, требуемый для восстановления ионов серебра, пропорционален количеству хлора, присутствующего в испытуемых образцах.

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

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция:

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)



(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически следующим образом:

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)



(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

3.2.3 - 3.2.5. Исключены. - [Изменение N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст

3.2.6. Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В)

В выделенную и подготовленную по [3.1](#) фракцию нефти вводят внутренний стандарт - раствор висмута в неполярном растворителе с

массовой долей висмута 5000 млн. . 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 нефти как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний.

(п. 3.2.6 введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

4. Мешающие факторы

4.1. Метод А

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

4.2. Метод Б

Мешающим фактором являются соли галоидоводородных кислот HBr и HI, которые при титровании также дают положительный сигнал, однако оксигалоиды HOBr и HOI 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.

4.3. Метод В

Для метода В мешающие факторы отсутствуют.

(п. 4.3 введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 куб. дм 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 куб. см 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 куб. дм.

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

6.11. Электронагревательный кожух, Glas-Col Series O, объемом 1 куб. дм, 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/куб. дм 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 N 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 ASTM Д 4057 или ASTM 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.

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

(абзац введен [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 ASTM 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 куб. см 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 куб. см/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 нефти и момента окончания перегонки.

10.2. Фракцию нефти переносят из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают три раза равными объемами раствора гидроокиси калия 1 моль/куб. дм. После этого нефть 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 нефти 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 нефти отбирают по 10,0 куб. см каждого образца (используя мерную колбу вместимостью 10 куб. см) и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

11. Обработка результатов

11.1. Выход фракции нефти f вычисляют по формуле:

$$f = \frac{m_n}{m_c}, \quad (3)$$

где:

m_n – масса собранной фракции нефти, г;

m_c – масса образца нефти, г.

11.2. Плотность ρ_0 , г/куб. см, вычисляют по формуле:

$$\rho_0 = m / V, \quad (4)$$

где:

m – масса образца, г;

V – объем образца, куб. см.

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 куб. см 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/куб. дм.

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

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/куб. дм.

13.7. Натрия бифенил, расфасованный в ампулы вместимостью 15 куб. см. 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 1,6 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.

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 куб. см толуола в делительную воронку вместимостью 250 куб. см 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 нефти, выделенной из нефти.

Для определения точной массы промытой нефти 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 куб. см 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 куб. см воды и 10 куб. см раствора азотной кислоты массовой долей 5 моль/куб. дм. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран.

С помощью индикаторной бумаги "Конго красный" проверяют водную фазу. Если бумага не синее, то добавляют порциями по 5 куб. см раствор азотной кислоты массовой долей 5 моль/куб. дм до получения синего цвета.

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

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

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

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

Если имеется в наличии автоматический титратор, используют микробюретку вместимостью 5 куб. см.

Если титрование выполняют с помощью рН-метра, управляемого вручную, то используют микробюретку вместимостью 5 куб. см, 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 фракции нефти вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) C}{m} \cdot 34560, \quad (5)$$

где:

V_2 - объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/куб. дм,

израсходованный на титрование испытуемого образца, куб. см;

V_1 - объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/куб. дм,

израсходованный для холостого опыта, куб. см;

C - массовая доля раствора нитрата серебра, моль/куб. дм;

m - масса испытуемого образца, г;

34560 - коэффициент пересчета.

16.2. Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти можно получить, умножая содержание хлорорганических соединений во фракции нефти (16.1) на выход фракции нефти (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 нанogramмы 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 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов соответственно). В зоне сжигания поддерживают температуру приблизительно 500 °С.

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 куб. см воды ([5.2](#)) с 700 куб. см ледяной уксусной кислоты ([18.2](#)) и хорошо перемешивают.

18.4. Хлорбензол, исходный стандартный раствор 1000 мг/куб. дм.

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

Примечание. Точную концентрацию хлора в растворе хлорбензола C , мг/куб. дм, можно определить по формуле:

C

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

$$C = \frac{m_{\text{хб}} \cdot m_1 \cdot 2000}{m_2 \cdot c}, \quad (6)$$

где:

m – масса взятого хлорбензола, мг;

$x_{\text{б}}$

m – атомная масса хлора;

1

m – молекулярная масса хлорбензола.

2

18.5. Хлорбензол, стандартный раствор 10 мг/куб. дм.

В мерную колбу вместимостью 100 куб. см пипеткой вводят 1,0 куб. см 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, куб. см/мин. 160

Расход газа-носителя, куб. см/мин. 40

Температура печи, °С:

зона ввода 700

центральная и зоны выхода 800

Микрокулонометр:

напряжение смещения, мВ 240 – 265

коэффициент усиления примерно 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 нефти. 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 большую 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 нефти рассчитывают в соответствии с 21.1.1, 21.1.2.

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

$$X = \frac{A}{V \rho_o K} - \frac{B}{V \rho_o K} \quad (7)$$

или

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

где:

A - показание по шкале анализатора для испытуемого образца;

B - показание по шкале анализатора в холостом опыте;

V - введенный объем испытуемого образца, мкл;

ρ_o - плотность испытуемого образца, г/куб. см (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:

$$K = \frac{B_1}{V \rho_o C'_c} - \frac{B}{V \rho_o C'_c}, \quad (9)$$

где:

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

C'_c - концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола (18.5), мг/куб. дм.

(в ред. Изменения N 1, утв. Приказом Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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

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

где:

S - площадь в соответствующих единицах, указанных в инструкции к аппарату;

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

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

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;

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

21.2. Массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти получают умножением содержания его во фракции нефти (21.1) на выход фракции нефти (11.1). (в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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) допустимое расхождение r вычисляют по формуле:

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

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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) допустимое расхождение r вычисляют по формуле:

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

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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:

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

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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:

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

(в ред. [Изменения N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 (не приводится), где в виде графика приведены значения концентраций извлеченных хлоридов в сопоставлении с известным содержанием хлорорганических соединений, введенных методом добавок.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ВОЛНОДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ (МЕТОД В)

24. Аппаратура

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 куб. см.

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

24.5. Пипетка-дозатор вместимостью 0,1 - 1,0 куб. см.

24.6. Цилиндр вместимостью 250, 500 куб. см.

24.7. Ультразвуковая баня любого типа.

24.8. Кюветы жидкостные фирмы "Спектрон" вместимостью 1 куб. см.

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

25. Реактивы и материалы

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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. висмута (внутренний стандарт).

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

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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 КО-GR, поставляемый в комплекте со спектрометром. Контрольный образец КО-GR - керамический диск, содержащий хлор и другие элементы (Mo, Rb, Ge, Cu, Cr, Fe, Ca, S, Si). Контрольный образец КО-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 КО-GR и результате сравнения с интенсивностью аналитической линии хлора предыдущего испытания КО-GR автоматически регистрируется в списке измерений контрольного образца. Допустимым считается изменение интенсивности аналитической линии хлора в образце КО-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 КО-GR, градуировочных и испытуемых образцах.

Таблица 1

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРА
В КОНТРОЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ КО-GR, ГРАДУИРОВОЧНЫХ И ИСПЫТУЕМЫХ
ОБРАЗЦАХ (РАБОЧИЕ ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОМЕТРА:
КРИСТАЛЛ-АНАЛИЗАТОР С002; 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 КО-GR | образца градуировочного или испытуемого |
| Хлор, Cl Ka | 0,4729 | 30 | 100 |
| Висмут, Bi Ma | 0,5120 | – | 100 |
| Фон | 0,4830 | – | 50 |

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

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

Градуировочную характеристику в диапазоне массовой доли хлора от 0 до 50 млн. 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.

Рассчитывают количество хлорбензола с учетом содержания основного вещества, указанного в паспорте ГСО (25.2). Хлорбензол количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 куб. см. Добавляют в колбу 250 куб. см 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. 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. 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 по формуле:

ГР-*i*

$$X_{\text{ГР-}i} = \frac{200 \times m_1}{m_1 + m_2}, \quad (14)$$

где:

m_1 – масса раствора, приготовленного по 27.1.1, г;

1

m_2 – масса изооктана, г.

2

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. | Количество раствора с массовой долей хлора 200 млн. , г | Масса изооктана, г |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| | -1 | -1 | |

| | | | |
|------|------|-------|--------|
| 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.

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 алиquotы 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.

Изменения 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](#).

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

28. Проведение испытаний

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

28.1. Подготовка пробы

В испытуемый образец свежееотогнанной и промытой нефти ([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 нефти проводят в соответствии с [27.3.2.1](#). Автоматически регистрируют два результата измерения сигнала хлора, полученных при испытании образца в двух кюветах. Рассчитывают единичный результат испытания X_i , мкг/г (млн. ⁻¹), как среднеарифметическое двух последовательных результатов измерений одного испытуемого образца в двух кюветах.

29. Обработка результатов испытаний

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

29.1. Массовую долю хлорорганических соединений X , мкг/г (млн. ⁻¹), во фракции нефти рассчитывают как среднеарифметическое двух единичных результатов по формуле:

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

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 нефти ([29.1](#)) на выход фракции нефти, установленный в соответствии с [11.1](#) настоящего стандарта.

30. Прецизионность

(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования от 12.12.2006 N 299-ст)

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)

Расхождения 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 -1
правильном выполнении метода испытания, могут превышать 1,3 млн.
только в одном случае из двадцати.

30.2. Воспроизводимость

Расхождения 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 -1
испытания, могут превышать 2,0 млн. только в одном случае из двадцати.

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 ASTM 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 проверяться по показателям прецизионности метода ASTM, 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 однородность и стабильность.

Приложение Б
(обязательное)

ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ
ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Список изменяющих документов
(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования
от 12.12.2006 N 299-ст)

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

$$X = a + b \left(\frac{C_{Cl}}{C_{Bi}} \right)^{-1}, \quad (B.1)$$

где:

-1

X – массовая доля хлора, млн. ;

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

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

C_{Cl}

C_{Bi} – скорость счета на линии висмута за вычетом фона

C_{Bi}

(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 сигма от параметров линейной зависимости на середине

-1

диапазона измеряемых содержаний хлора не превышает 1,5 млн. . Если сигма 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 Г0-х-3 и Г0-х-4 соответственно, где х – номер исключенного градуировочного образца. Если значение сигма для вновь полученной градуировочной

-1

характеристики не превышает 1,5 млн. , то данную градуировочную характеристику используют для испытания проб. Если сигма превышает

-1

1,5 млн. , то градуировочную характеристику строят заново с 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.

Библиография

Список изменяющих документов
(введено [Изменением N 1](#), утв. [Приказом](#) Ростехрегулирования
от 12.12.2006 N 299-ст)

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