



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
33733 –
202

(Проект RU,
первая
редакция)

НЕФТЬ

**Определение содержания воды методом
кулонометрического титрования по Карлу Фишеру**

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

202

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российское энергетическое агентство» Министерства энергетики Российской Федерации (ФГБУ «РЭА» Минэнерго России), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (МТК 031)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от № .)

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

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений стандарта ASTM D4928–24 «Стандартный метод определения воды в нефтях кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру» («Standard test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration», NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ 33733–2016

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ

Определение содержания воды методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Crude oil. Determination of water content coulometric Karl Fischer titration method

Дата введения – 20 – –

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает два метода определения содержания воды в диапазоне от 0,02 % масс. (% об.) до 5,00 % масс. (% об.) в нефти.

Метод А – определение содержания воды в % масс. (массовая доля воды) при введении предварительно взвешенного образца нефти в ячейку титратора для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Метод Б – определение содержания воды в % об. (объемная доля воды) путем измерения объема нефти, вводимой в ячейку титратора для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

Примечание – Допускается использовать настоящий стандарт для определения содержания воды в нефти в диапазоне от 0,005 % масс. до 0,020 % масс., однако влияние мешающих факторов и показатели прецизионности для данного диапазона не установлены.

1.2 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил безопасности и охраны труда, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ ISO 3696 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1] и ГОСТ 31873.

4 Сущность метода

Помещают после гомогенизации испытуемый образец нефти в ячейку автоматического титратора для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру. Во время реакции на аноде выделяется йод, избыток которого, определяемый электрометрическим детектором, указывает на завершение титрования. Согласно стехиометрическому уравнению реакции один моль йода взаимодействует с одним молем воды. В соответствии с законом Фарадея количество воды в образце пропорционально суммарному количеству тока, затраченному на титрование.

5 Мешающие факторы

5.1 Установлено, что ряд веществ и классов соединений, вступающих в реакции конденсации или окислительно-восстановительные реакции, мешает определению содержания воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. Наиболее часто в качестве мешающих факторов могут быть меркаптаны и сульфиды. Однако их концентрации менее 500 мкг/г (ppm) в пересчете на серу, не оказывают значительного влияния на определение содержания воды в нефти.

5.2 Экспериментальная оценка влияния меркаптанов и сульфидов на результат определения при содержании воды в диапазоне от 0,005 % масс. до 0,020 % масс. не проводилась. Однако при таком низком содержании воды помехи могут быть значительными при содержании меркаптанов и сульфидов менее 500 мкг/г (ppm) в пересчете на серу.

6 Аппаратура

6.1 Титратор для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, обеспечивающий определение по настоящему стандарту.

6.2 Устройство (мешалка) перемешивающее погружное или циркуляционное, не вовлекающее воздух, обеспечивающее подготовку проб перед отбором образцов.

6.3 Шприцы, обеспечивающие выполнение определения по настоящему стандарту.

Примечания

1 Диаметры отверстий используемых игл выбирают по-возможности минимальными, но достаточными для предотвращения проблем, возникающих в результате противодействия и засорения иглы при вводе испытуемого образца. Длину иглы подбирают так, чтобы обеспечить ввод испытуемого образца ниже уровня поверхности жидкости в ячейке для титрования

2 Объем шприца выбирают таким образом, чтобы объем испытуемого образца составлял не менее половины общего объема шприца. При определении содержания воды в % масс. (метод А) размеры шприца выбирают так, чтобы обеспечить его размещение на весах. При определении содержания воды в % об. (метод Б) используют шприц с точностью дозирования не менее 0,5 % от объема содержимого.

6.4 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 с действительной ценой деления, не превышающей 0,0001 г.

Примечание – Для подтверждения указанных характеристик весов и обеспечения процедуры взвешивания может потребоваться проведение дополнительной калибровки весов в условиях эксплуатации.

7 Реактивы и материалы

7.1 Чистота реактивов

Если не указано иное, то используют реактивы квалификации ч. д. а. или выше.

Примечание – Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения.

7.2 Вода степени чистоты 3 по ГОСТ ISO 3696 или вода более высокой степени чистоты.

Примечание – Степень чистоты воды может быть обеспечена применением соответствующего оборудования.

7.3 Ксилол с содержанием воды не более 0,05 %.

7.4 Молекулярное сито или другой подходящий осушитель.

7.5 Реактив Карла Фишера

Используют стандартные (коммерчески доступные) реактивы Карла Фишера.

Примечание – Необходимость замены анодного и катодного реактивов зависит от количества выполненных определений и количества ранее оттитрованной воды. Нехарактерно медленное титрование указывает на необходимость замены реактивов.

7.5.1 Анодный раствор

Смешивают стандартный (коммерчески доступный) анодный раствор реактива Карла Фишера и ксилол в соотношении 6:4.

Примечание – Допускается использовать другие соотношения анодного раствора реактива Карла Фишера и ксилола, обеспечивающие получение достоверных результатов определения.

7.5.2 Катодный раствор

Используют стандартный (коммерчески доступный) катодный раствор реактива Карла Фишера.

7.5.3 Контрольный раствор

Используют стандартный раствор проверки титратора для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

Примечание – Допускается использовать чистую воду при отсутствии соответствующего контрольного раствора.

8 Отбор проб и подготовка образцов

8.1 Отбор проб – по ГОСТ 2517 или ГОСТ 31873.

8.2 Контейнер для проб

8.2.1 Используют контейнер, изготовленный из несмачиваемого водой (гидрофобного) материала и оснащенный герметичной крышкой или другим устройством для предотвращения загрязнения пробы от внешнего воздействия влаги.

8.2.2 При использовании не вовлекающего воздух высокоскоростного смесителя с высоким напряжением сдвига размеры контейнера для пробы подбирают с учетом необходимости обеспечения перемешивания в соответствии с 8.6 и испытания смесителя на эффективность.

8.2.3 При использовании циркуляционного смесителя первичный контейнер для пробы должен обеспечивать непосредственное соединение со смесительной системой без использования промежуточного контейнера для пробы. Внутренние элементы должны обеспечивать циркуляцию жидкости и эффективную гомогенизацию пробы. Это можно выполнить с использованием распылительных насадок, диспергирующих трубок или других соответствующих приспособлений.

8.2.4 Подготовка контейнера для пробы

Используют чистый и сухой контейнер для пробы. Проверяют целостность уплотнений крышки контейнера.

8.3 Объем пробы

Для испытания необходим небольшой объем пробы (обычно не более 1 см³), поэтому основное ограничение для объема пробы заключается в его достаточности для обеспечения перемешивания в соответствии с 8.6.

8.4 Пробоотборные устройства

Используют пробоотборные линии и другие пробоотборные устройства, контактирующие с отбираемой жидкостью, изготовленные из несмачиваемого водой (гидрофобного) материала. Применяют пробоотборники с такой конструкцией, чтобы вода не собиралась в отводах и углублениях. Перед отбором пробы пробоотборные устройства продувают или очищают для предотвращения загрязнения пробы.

8.5 Хранение и обращение с пробой

Пробы маркируют соответствующим образом и защищают для предотвращения загрязнений. Пробы хранят в течение длительного времени при условии, что конструкция контейнера обеспечивает предотвращение попадания или выхода паров, и испытуемую жидкость можно повторно гомогенизировать. Для герметичных контейнеров дополнительные ограничения, связанные с условиями окружающей среды, не требуются.

8.6 Перемешивание пробы

8.6.1 Для отбора образца сначала необходимо гомогенизировать пробу. Для этого перемешивают пробу с использованием соответствующего устройства в течение установленного времени.

8.6.2 Перемешивают пробу нефти непосредственно перед отбором образца, чтобы обеспечить однородность оставшейся пробы, следуя инструкции изготовителя перемешивающего устройства.

8.6.3 При изменениях типа нефти, объема нефти в контейнере, формы контейнера или условий перемешивания (например, скорости и времени перемешивания) необходимо выполнить повторную оценку смесителя.

8.6.4 Для небольших контейнеров для пробы и объемов пробы в диапазоне от 50 до 500 см³ допускается использовать не вовлекающий воздух высокоскоростной смеситель с высоким напряжением сдвига.

8.6.5 Значительное повышение температуры в процессе смешивания (более чем на 10 °C) может привести к потере воды или дестабилизации эмульсии. Регистрируют температуру пробы перед перемешиванием и после перемешивания.

8.6.6 Количество испытуемого образца выбирают по таблице 1 в зависимости от предполагаемого содержания воды.

Таблица 1 – Количество испытуемого образца в зависимости от предполагаемого содержания воды

Предполагаемое содержание воды, %	Количество образца, г или см ³	Титруемая масса воды, мкг
От 0,02 до 0,10	1,00	От 200 до 1000
От 0,10 до 0,50	0,50	От 500 до 2500
От 0,50 до 5,00	0,25	От 1250 до 12500

9 Подготовка к проведению испытания

9.1 При подготовке и эксплуатации титратора следуют инструкции изготовителя.

9.2 Все узлы и соединения ячейки должны быть герметичными для предотвращения попадания атмосферной влаги в ячейку для титрования.

9.3 Анод

Добавляют соответствующую смесь ксилола и анодного реактива Карла Фишера до уровня, рекомендуемого изготовителем титратора.

9.4 Катод

Добавляют катодный реактив Карла Фишера. Уровень реактива должен быть на расстоянии от 2 до 3 мм ниже уровня реактива в анодном отсеке или соответствовать рекомендациям изготовителя титратора.

9.3 Включают титратор и титруют остаточную влагу в ячейке до достижения конечной точки титрования. Фоновый ток должен быть постоянным или ниже максимального значения, рекомендованного изготовителем титратора.

Примечание – Интенсивный фоновый ток в течение длительного периода времени может быть обусловлен влагой на внутренних стенках ячейки. В таком случае стенки ячейки промывают, осторожно взбалтывая содержащийся в ней раствор. Проверяют все стыки и соединения ячейки, чтобы убедиться, что атмосферная влага не попадает в ячейку.

10 Проверка аппаратуры

Рабочие характеристики реактива Карла Фишера со временем ухудшаются, поэтому требуется регулярная проверка его качества. Эту проверку можно выполнить, вводя известное количество контрольного раствора (чистой воды) в ячейку для титрования и подтверждая, что результат титрования соответствует введенному количеству. Рекомендуемая периодичность проверки зависит от времени ввода в эксплуатацию титратора и времени введения свежего реактива. Обычно проверку выполняют после каждых десяти определений. Если результат не соответствует допустимым пределам, то заменяют анодный и катодный реактивы.

10.1 Метод А

Набирают в шприц 0,01 см³ воды, не допуская образования пузырьков воздуха, удаляют салфеткой остатки воды на игле, взвешивают шприц с водой, определяют и регистрируют массу, значение округляют до 0,1 мг. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования, располагая кончик иглы ниже поверхности реактива. Сразу повторно герметизируют ячейку. Удаляют остатки реактива с иглы и снова взвешивают шприц, определяют и регистрируют массу, значение округляют до 0,1 мг. После достижения конечной точки записывают массу оттитрованной воды. Если результат не соответствует значению $(10\,000 \pm 200)$ мкг, то заменяют анодный и катодный реактивы.

10.2 Метод Б

Набирают в шприц 0,01 см³ воды, не допуская образования пузырьков воздуха, удаляют салфеткой остатки воды на игле. Вводят содержимое шприца

в ячейку для титрования, располагая кончик иглы ниже поверхности реактива. Сразу же повторно герметизируют ячейку. После достижения конечной точки записывают массу оттитрованной воды по показанию титратора. Если результат не соответствует значению $(10\,000 \pm 200)$ мкг или соответствующему содержанию воды в процентах, то заменяют анодный и катодный реактивы.

11 Проведение испытания

11.1 Метод А

Выбирают шприц соответствующей вместимости. Сразу после процедуры перемешивания по 8.6 набирают в шприц не менее трех порций нефти и утилизируют их. Затем отбирают четвертую порцию, вытирают иглу насухо, взвешивают шприц с содержимым, регистрирую и округляют значение массы до 0,1 мг и вводят испытуемый образец в реактив Карла Фишера ниже поверхности реактива в ячейке для титрования. Удаляют шприц и повторно взвешивают его, регистрирую и округляют значение массы до 0,1 мг. После достижения конечной точки титрования регистрируют результат по показаниям прибора.

Примечание – Если содержание воды в образце неизвестно, то рекомендуется начать процедуру с небольшой порции образца для предотвращения слишком большого времени титрования и расхода реактивов. Далее (при необходимости) допускается корректировка количества испытуемого образца.

11.2 Метод Б

Выбирают шприц соответствующей вместимости. Сразу после процедуры перемешивания по 8.6 отбирают не менее трех порций нефти и утилизируют. Затем отбирают четвертую порцию, вытирают иглу насухо, переворачивают шприц и удаляют пузырьки из шприца, вытирают иглу и регистрируют объем нефти в шприце, результаты округляют до $0,001\text{ см}^3$ или $0,01\text{ см}^3$. Вводят испытуемый образец в реактив Карла Фишера ниже поверхности реактива в ячейке для титрования. После достижения конечной точки титрования регистрируют результаты по показаниям прибора.

Примечание – Соблюдают осторожность при заполнении шприца для предотвращения образования пузырьков газа. Наличие пузырьков газа в шприце может быть причиной помех. Склонность нефти к образованию пузырьков газа зависит от типа нефти и давления насыщенных паров.

12 Обработка результатов испытания

12.1 Метод А

Вычисляют содержание воды (массовую долю) W , % масс., в образце нефти по формуле

$$W = \frac{m_1}{m_2} 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса оттитрованной воды, мг;

m_2 – масса пробы, мг.

12.2 Метод Б

Вычисляют содержание воды (объемную долю) W , % об., в образце нефти по формуле

$$W = \frac{V_1}{V_2} 100, \quad (2)$$

где V_1 – объем оттитрованной воды, см³;

V_2 – объем образца, см³.

10.2 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений, округленное до 0,01 % масс. (% об.).

13 Прецизионность

13.1 Повторяемость r

Расхождение между результатами двух определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение r только в одном случае из 20.

13.1.1 Метод А

При определении содержания воды по массе (метод А) r вычисляют по формуле

$$r = 0,040(X^{2/3}), \quad (3)$$

где X – результат испытания, % масс.

13.1.2 Метод Б

При определении содержания воды по объему (метод Б) r вычисляют по формуле

$$r = 0,056(X^{2/3}), \quad (4)$$

где X – результат испытания, % об.

13.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение R только в одном случае из 20.

13.2.1 Метод А

При определении содержания воды по массе (метод А) R вычисляют по формуле

$$R = 0,105(X^{2/3}), \quad (5)$$

где X – результат испытания, % масс.

13.2.2 Метод Б

При определении содержания воды по объему (метод Б) R вычисляют по формуле

$$R = 0,112(X^{2/3}), \quad (6)$$

где X – результат испытания, % об.

13.3 Расчетные значения прецизионности приведены в таблице 2

Таблица 2 – Прецизионность

Содержание воды, % масс. или % об.	Повторяемость r		Воспроизводимость R	
	метод А	метод Б	метод А	метод Б
0,01	0,002	0,003	0,005	0,005
0,02	0,003	0,004	0,008	0,008
0,05	0,005	0,008	0,014	0,015
0,10	0,010	0,010	0,020	0,020
0,30	0,020	0,030	0,050	0,050
0,50	0,030	0,040	0,070	0,070
0,70	0,030	0,040	0,080	0,090
1,00	0,040	0,060	0,110	0,110
1,50	0,050	0,070	0,140	0,150
2,00	0,060	0,090	0,170	0,180
2,50	0,070	0,100	0,190	0,210
3,00	0,080	0,120	0,220	0,230
3,50	0,090	0,130	0,240	0,260
4,00	0,100	0,140	0,260	0,280
4,50	0,110	0,150	0,290	0,310
5,00	0,120	0,160	0,310	0,330

14 Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующие данные:

- обозначение настоящего стандарта;
- идентификацию образца;

- указание используемого метода;
- результат испытания;
- информацию о любых отклонениях от установленной процедуры проведения испытания;
- дату проведения испытания.

УДК 665.61:543.613.22:543.551.4:006.354

МКС 75.040

Ключевые слова: нефть, определение содержания воды, метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Заместитель председателя МТК 031



В.П. Коваленко

Ответственный секретарь МТК 031



Л.О. Перегородиева