

**ГОССТАНДАРТ РОССИИ
ФГУП ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ КЛАССИФИКАЦИИ, ТЕРМИНОЛОГИИ И
ИНФОРМАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И КАЧЕСТВУ
(ВНИИКИ)**

ПСТ №

Группа МКС 75.040.00

**СЫРАЯ НЕФТЬ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ.
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ КАРЛА
ФИШЕРА**

**CRUDE PETROLEUM – DETERMINATION OF WATER –
COULOMETRIC KARL FISHER TITRATION METHOD**

Страна, № стандарта

ISO 10337:1997

Перевод аутентичен оригиналу

Переводчик: Интерстандарт

Редактор: Интерстандарт

Кол-во стр.: 27

Кол-во рис.:

Кол-во табл.: 4

Перевод выполнен: 01.04.03

Редактирование выполнено: 03.04.03

Москва

2003

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
СТАНДАРТ**

ISO

10337

Первое издание
1997-12-15

**СЫРАЯ НЕФТЬ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
ВОДЫ. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ
ПО МЕТОДУ КАРЛА ФИШЕРА**

**CRUDE PETROLEUM – DETERMINATION OF
WATER – COULOMETRIC KARL FISHER
TITRATION METHOD**

**ЗАРЕГИСТРИРОВАНО
ВНИИКИ ГОССТАНДАРТА
РОССИИ**

Номер регистрации: **559/ISO**
Дата регистрации: **27.05.2003**



Номер ссылки
ISO 10337:1997

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения	1
2 Ссылочные документы	2
3 Краткое описание метода испытаний	3
4 Реагенты	3
5 Оборудование	4
6 Отбор проб и их приготовление	5
6.1 Общие положения	5
6.2 Лабораторная проба	5
6.3 Подготовка лабораторной пробы	5
7 Процедура	6
7.1 Подготовка прибора	6
7.2 Исследуемая часть пробы	6
7.3 Контрольные испытания	8
8 Вычисление	8
9 Представление результатов	9
10 Точность.....	9
11 Отчет об испытании	10
Приложение А (нормативное) Обращение с пробой	12
Приложение В (уведомительное) Альтернативный метод испытаний с использованием измерений объема исследуемой части пробы	18

ПРЕДИСЛОВИЕ

ISO (Международная Организация по Стандартизации) является всемирным объединением национальных организаций по стандартизации (организаций-участниц ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется в технических комитетах ISO. Каждая организация, являющаяся членом ISO и заинтересованная в предмете деятельности технического комитета, имеет право быть представленной в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, сотрудничающие с ISO, также принимают участие в этой работе. ISO тесно сотрудничает с Международной Электротехнической Комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются организациям-участникам ISO для голосования. Для опубликования проекта в качестве международного стандарта требуется одобрение не менее 75 % проголосовавших организаций-участниц.

Международный стандарт ISO 10337 был разработан Техническим Комитетом ISO/ТК 28, *Нефтепродукты и смазочные вещества*, Подкомитетом SC 6, *Перевозка насыпных грузов, учет, инспекция и согласование*.

Приложение А составляет неотъемлемую часть настоящего международного стандарта. Приложение В приведено только как дополнительная информация.

МКС 75.040.00

Дескрипторы: сырая нефть, химический анализ, определение содержания, вода, кулонометрические методы, метод Карла Фишера.

СЫРАЯ НЕФТЬ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КАРЛА ФИШЕРА

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ. При использовании данного международного стандарта могут применяться опасные вещества, операции и оборудование. В настоящем международном стандарте не рассматриваются вопросы безопасности, связанные с его использованием. За безопасность и охрану здоровья несет ответственность пользователь данного международного стандарта, который должен определить необходимость применимости регулирующих ограничений до начала использования стандарта.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод кулонометрического титрования Карла Фишера для прямого определения содержания воды в сырой нефти. Он охватывает диапазон от 0,050 % (*m/m*) до 5,00 % (*m/m*) воды в сырой нефти, содержащей менее 0,05 % (*m/m*) но более 0,005 % (*m/m*) меркаптановой серы или ионного сульфида серы, либо обоих компонентов. Он охватывает диапазон от 0,020 % (*m/m*) до 5,00 % (*m/m*) воды в сырой нефти, содержащей менее 0,005 % (*m/m*) меркаптановой серы или ионного сульфида серы, либо обоих компонентов.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Ряд веществ и классов смесей, для которых характерны конденсация или окислительно-восстановительные реакции, мешают определению содержания воды в сырой нефти методом титрования Карла Фишера. Из таких веществ наиболее часто встречаются в сырых нефтях меркаптаны и ионные сульфиды. При их содержании менее 0,05 % (*m/m*) погрешности, вносимые этими смесями в результаты измерений, незначительны при определении содержания воды в диапазоне от 0,050 % (*m/m*) до 5,00 % (*m/m*).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Альтернативная процедура прямого определения содержания воды в диапазоне от 0,05 % (*V/V*) до 5,00 % (*V/V*) в сырой нефти, содержащей менее 0,05 % (*V/V*)

меркаптановой серы и/или ионного сульфида серы, приведена в приложении В. Условия, при которых может быть использовано такое альтернативное измерение объема, приведены в приложении В. Измерение объема можно также использовать для определения содержания воды в диапазоне от 0,02 % (V/V) до 5,00 % (V/V), если вышеуказанные вещества, вносящие погрешность в измерения, такие как меркаптановая сера и/или ионный сульфид серы, присутствуют в концентрации менее 0,005 % (V/V).

ПРИМЕЧАНИЕ 3 В настоящем международном стандарте термины "% (m/m)" и "% (V/V)" используются для обозначения массовой и объемной доли вещества соответственно.

2 Ссылочные документы

Нижеуказанные стандарты содержат положения, которые, через ссылки в данном тексте, формируют положения данного международного стандарта. На момент публикации указанные издания являлись действующими. Все указанные стандарты подлежат периодическому пересмотру и участникам соглашений, использующих данный международный стандарт, рекомендуется изучать возможность применения самых последних изданий этих стандартов. Члены ISO и ИЕС ведут регистры действующих международных стандартов.

ISO 3170:1988, *Нефтяные жидкости — Ручной отбор проб.*

ISO 3171:1988, *Нефтяные жидкости — Автоматический отбор проб из трубопровода.*

ISO 3696:1987, *Вода для использования в аналитической лаборатории — Спецификации и методы испытаний.*

ISO 3733:1976, *Нефтепродукты и битуминозные вещества — Определение содержания воды - Метод дистилляции.*

ISO 3734:1997, *Нефтепродукты — Определение содержания воды и осадка в топочных мазутах — Метод центрифугирования.*

3 Краткое описание метода испытаний

После гомогенизации сырой нефти с помощью миксера навеска пробы впрыскивается в титровальный сосуд кулонометрической установки Карла Фишера, в которой на аноде кулонометрически генерируется йод для реакции Карла Фишера. Когда вся вода протитрована, избыток йода определяют электрометрическим детектором конечной точки, и титрование прекращают. В соответствии со стехиометрией реакции один моль йода вступает в реакцию с одним молекул воды. Таким образом, количество воды пропорционально полному интегрированному току согласно закону Фарадея.

4 Реагенты

4.1 Ксилол, чистый для анализа.

4.2 Реагенты Карла Фишера

Используйте имеющиеся в продаже реагенты, которые удовлетворяют требованиям к рабочим характеристикам, приведенным в 7.3.

4.2.1 Анодный электролитный раствор (анолит)

Смешайте 6 объемных частей имеющегося в продаже анодного раствора Карла Фишера и 4 объемные части ксилола реagentного сорта. Можно использовать и другие пропорции анодного раствора Карла Фишера и ксилола при условии, что они удовлетворяют эксплуатационным критериям, указанным в 7.3.

4.2.2 Катодный электролитный раствор (католит)

Используйте имеющийся в продаже катодный раствор Карла Фишера.

4.3 Вода, соответствующая сорту 3 согласно ISO 3696.

5 Оборудование

5.1 Автоматический кулонометрический титратор Карла Фишера

ПРИМЕЧАНИЕ. В настоящее время в продаже имеется ряд серийно выпускаемых

измерительных приборов. Инструкции по работе с этими приборами поставляются производителями и здесь не приводятся.

5.2 Безвоздушный смеситель, способный пройти тест на эффективность гомогенизации, описанный в приложении А.

ПРИМЕЧАНИЕ. Допустимы и погружаемые в вещество смесители, и внешние смесители с циркуляционным насосом, при условии, что они удовлетворяют принципам, приведенным в приложении А.

5.3 Шприцы

Добавьте исследуемую часть пробы в сосуд для титрования с помощью стеклянных шприцов с соединительными частями LUER и медицинскими иглами подходящей длины, достаточной для того, чтобы погрузить их в анолит при вставлении через перегородку впускного окна. Диаметр отверстия игл должен быть как можно меньше, но все же достаточно большим, чтобы избежать проблем, возникающих из-за противодействия/закупоривания при отборе проб.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Были признаны подходящими иглы с каналом от 0,5 мм до 0,8 мм.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Рекомендуются следующие размеры шприцов:

- а) 10 мкл с неподвижной иглой для периодического добавления воды, чтобы проверить рабочие характеристики титратора;
- б) 250 мкл и 1 мл для проб сырой нефти.

5.4 Весы, способные измерить вес с точностью $\pm 0,1$ мг.

5.5 Термометр, способный измерить температуру пробы с точностью 1 °С.

6 Отбор проб и их приготовление

6.1 Общие положения

Отбор образцов определяется как полная последовательность действий, необходимых для получения репрезентативной пробы содержимого трубопровода,

резервуара или другой системы, и помещения пробы в лабораторную испытательную емкость.

6.2 Лабораторная проба

Используйте для целей настоящего международного стандарта только репрезентативные пробы, полученные в соответствии с ISO 3170 или ISO 3171.

6.3 Подготовка лабораторной пробы

Следующие процедуры обращения с пробой должны применяться в дополнение к 6.2.

6.3.1 Запишите температуру пробы в градусах Цельсия непосредственно перед перемешиванием.

6.3.2 Перемешайте образец непосредственно перед испытанием, чтобы обеспечить его полную однородность. Перемешайте образец в исходной емкости, при этом время перемешивания, мощность (скорость) перемешивания и положение смесителя относительно дна емкости должны быть признаны удовлетворительными для исследуемой сырой нефти в соответствии с процедурой, приведенной в параграфе А.3.3. Объем сырой нефти и содержание в ней воды не должны превышать максимумов, приведенных в параграфе А.3.3.

6.3.3 Запишите температуру пробы в градусах Цельсия сразу после перемешивания. Повышение температуры между этим измерением и исходным (в пункте 6.3.1) не должно превышать 10 °С, в противном случае может произойти потеря воды или дестабилизация эмульсии.

7 Процедура

7.1 Подготовка аппарата

7.1.1 При подготовке титровального аппарата и работе с ним следуйте указаниям производителя.

7.1.2 Добавьте анолит+ во внешнее отделение титровальной камеры до уровня, рекомендованного производителем.

7.1.3 Добавьте катодит во внутреннее отделение титровальной камеры до уровня на $2\div 3$ мм ниже уровня анолита.

7.1.4 Запечатайте все стыки и соединения с титровальной камерой, чтобы предотвратить попадание туда атмосферной влаги.

7.1.5 Включите титратор и смеситель. Проводите титрование остаточной влаги в титровальной камере до тех пор, пока не будет достигнута конечная точка. Не прерывайте этой стадии до тех пор, пока фоновый ток (или фоновая скорость титрации) не станет постоянным и меньшим, чем максимум, рекомендованный производителем прибора.

ПРИМЕЧАНИЕ — Высокий фоновый ток в течение продолжительного периода времени может быть обусловлен наличием влаги на внутренних стенках титровальной камеры. Легкое трясение камеры (или более интенсивное перемешивающее воздействие) омоет внутренние стенки электролитом. Проверьте также плотность соединений всех деталей, чтобы убедиться, что атмосферная влажность не попадает в камеру. Для стабилизации фонового тока на низком уровне рекомендуется, чтобы титратор был постоянно включен.

7.2 Исследуемая часть пробы

Перемешайте пробу, как указано в пунктах с 6.3.1 до 6.3.3.

7.2.1 Сразу после перемешивания воспользуйтесь чистым сухим шприцом подходящей емкости (см. таблицу 1 и примечание к ней) для отбора по меньшей мере 3 порций лабораторной пробы и сброса их в отход. Немедленно после этого отберите исследуемую часть пробы, очистите иглу бумажной салфеткой и взвесьте шприц и его содержимое с точностью 0,1 мг. Вставьте иглу через перегородку впускного окна, начните титрование и, поместив кончик иглы чуть ниже поверхности жидкости, впрысните всю исследуемую часть пробы. Выньте шприц, вытрите иглу чистой салфеткой и снова взвесьте шприц с точностью 0,1 мг. После того, как достигнута конечная точка, запишите количество титрованной воды по показаниям титратора.

Таблица 1. Размер исследуемой части пробы в зависимости от ожидаемого содержания воды

Ожидаемое содержание воды % (m/m)	Исследуемая часть пробы мл	Титрованная вода мг
0,02 ÷ 0,1	1	200 ÷ 1 000
0,10 ÷ 0,5	0,5	500 ÷ 2 500
0,50 ÷ 5	0,25	1 250 ÷ 12 500

ПРИМЕЧАНИЕ. Если концентрация воды в лабораторной пробе совершенно неизвестна, то рекомендуется начать с маленькой части пробы для предварительных испытаний, чтобы избежать избыточного времени титрования и исчерпания реагентов. При необходимости можно производить и дальнейшие корректировки размера исследуемой части пробы.

7.2.2 Когда фоновый ток или скорость титрования возвращаются к стабильным показателям, как описано в 7.1.5, следует взять дополнительную часть пробы, чтобы получить повторное измерение. Дубликаты следует отбирать и впрыскивать в такой период времени, в течение которого проба однородна и стабильна, как установлено в параграфе А.3.3. Результаты повторных измерений должны совпадать в пределах повторяемости, приведенной в 10.1.1.

7.3 Контрольные испытания

Количество титрованной воды является прямой функцией израсходованных кулонов электричества (тока). Тем не менее, характеристики реагентов ухудшаются в процессе использования, и их следует регулярно контролировать путем аккуратного впрыскивания 10 мкл воды. Рекомендуемые интервалы контроля от момента начала работы с новыми реагентами - после каждых 10 впрыскиваний исследуемых частей проб. Замените анолит или католит, если фиксируется хотя бы один из следующих пунктов:

— результат впрыска 10 мкл воды превышает $10\,000\text{ мкг} \pm 200\text{ мкг}$;

- постоянно высокий или нестабильный фоновый ток;
- разделение фаз во внешнем отделении или покрытие сырой нефтью электродов;
- полное содержание сырой нефти в титровальной камере превышает треть объема анолита;
- титратор выдает сообщения об ошибке, предлагающие заменить электролиты (см. инструкции производителя).

Если сосуд загрязняется сырой нефтью, тщательно очистите отделения анода и катода ксилолом. Никогда не используйте для этого ацетон или другие кетоны. Засорение фритты, разделяющей отделения сосуда, также вызовет неправильное функционирование прибора.

8 Вычисление

Вычислите содержание воды, w , как процентное соотношение (масса/масса) с помощью:

$$w = \frac{m_2}{10^6 \times m_1} \times 100$$

$$w = \frac{m_2}{10^4 \times m_1}$$

где

w – содержание воды в процентах (масса/масса);

m_1 – масса исследуемой части пробы в граммах;

m_2 – масса воды, показанная титратором в микрограммах. Если результаты требуется дополнительно представить в виде процентов (объем/объем), посчитайте их, используя следующее уравнение:

$$w_V = w_m \times \rho$$

где

w_V – содержание воды в процентах (объем/объем);

w_m - содержание воды в процентах (масса/масса);

ρ – плотность пробы сырой нефти в килограммах на кубический метр при 15 °С.

9 Представление результатов

Если содержание воды меньше, чем 1,00 % (m/m), запишите содержание воды в пробе как процентное соотношение (масса/масса) с точностью 0,001 % (m/m).

Если содержание воды между 1,00 % (m/m) и 5,00 % (m/m) запишите содержание воды в пробе как процентное соотношение (масса/масса) с точностью 0,01 % (m/m).

10 Точность

10.1 Точность настоящего метода, определенная статистическим исследованием результатов, полученных в разных лабораториях, такова:

10.1.1 Повторяемость, r

Разность между результатами, полученными одним и тем же работником на одной и той же аппаратуре при одинаковых условиях эксплуатации с использованием одних и тех же испытуемых материалов, должна в течение продолжительного отрезка времени и при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$r = 0,040 X^{2/3}$$

где X – это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (m/m) до 5,00 % (m/m).

10.1.2 Воспроизводимость, R

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными работниками в разных лабораториях на идентичном

материале, должна в течение продолжительного отрезка времени при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,105X^{2/3}$$

где X – это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (m/m) до 5,00 % (m/m).

ПРИЛОЖЕНИЕ. Примеры см. в таблице 2.

11 Отчет об испытании

Отчет об испытании обязательно должен содержать следующую информацию:

- a) ссылку на настоящий международный стандарт;
- b) тип и полную маркировку исследуемого нефтепродукта;
- c) результаты испытания (см. параграф 9);
- d) тип миксера, его скорость, время перемешивания и положение миксера относительно дна сосуда;
- e) температуры пробы до и после перемешивания;
- f) любые отклонения от установленной процедуры, произведенные по соглашению или в ином порядке;
- g) дату испытания.

Таблица 2 — Интервалы точности

Содержание воды %(m/m)	Повторяемость <i>r</i>	Воспроизводимость <i>R</i>
0,020	0,003	0,008
0,050	0,005	0,014
0,100	0,009	0,023
0,300	0,018	0,047
0,500	0,025	0,066
0,700	0,032	0,083
1,00	0,04	0,11
1,50	0,05	0,14
2,00	0,06	0,17
2,50	0,07	0,19
3,00	0,08	0,22
3,50	0,09	0,24
4,00	0,10	0,26
4,50	0,11	0,29
5,00	0,12	0,31

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(нормативное)

ОБРАЩЕНИЕ С ПРОБОЙ

А.1 Общие положения

А.1.1 Методы обращения с пробами в период между их отбором и лабораторными испытаниями или размещением проб на хранение разработаны с целью обеспечения поддержания характеристик пробы и ее целостности.

А.1.2 Метод обращения с пробой зависит от цели, с которой она была взята. Для использования лабораторных аналитических процедур часто требуется, чтобы с ними была связана специальная процедура обращения с пробой. Поэтому проанализируйте соответствующие методы испытаний, чтобы можно было обеспечить персонал, производящий отбор проб, необходимыми инструкциями по обращению с пробой. Если аналитические процедуры, которые следует применить, содержат противоречащие друг другу требования, то возьмите отдельные пробы и примените соответствующую процедуру к каждой из проб.

А.1.3 Проявляйте особую тщательность при обращении со следующими веществами:

- a) жидкостями, содержащими летучие вещества, так как могут произойти потери из-за испарения;
- b) жидкостями, содержащими воду и/или осадок, так как в емкости с пробой может возникнуть разделение;
- c) жидкостями, в которых возможно осаждение парафина, так как если не поддерживать достаточную температуру, то осаждение парафина может произойти.

А.1.4 При составлении смешанных проб уделяйте особое внимание тому, чтобы не произошло потери легких фракций из летучих жидкостей и не изменилось

содержание воды и осадка. Это очень трудная операция, и ее следует избегать, если это представляется возможным.

A.1.5 Не перемещайте пробы летучих жидкостей в другие емкости на месте отбора проб, а транспортируйте их в лабораторию в исходных емкостях, при необходимости охлажденных и перевернутых. Необходима повышенная осторожность, если проба содержит и летучие компоненты, и несвязанную воду.

A.2 Гомогенизация проб

A.2.1 Введение

Определены процедуры для гомогенизации проб, которые могут содержать воду и осадок или быть каким-либо иным образом неоднородными, перед переноской из емкости с пробой в меньшую емкость или в лабораторный испытательный аппарат. Процедуры подтверждения того, что проба удовлетворительно перемешана перед переноской, даны в параграфе A.3.

Невозможно вручную перемешать пробы жидкостей, содержащих воду и осадок, так, чтобы обеспечить диспергирование воды и осадка в пробе. Для того, чтобы гомогенизировать пробу перед переноской или отбором субпробы, необходимо интенсивное механическое или гидравлическое перемешивание.

Гомогенизацию можно произвести различными методами. Независимо от того, какой метод используется, рекомендуется, чтобы гомогенизирующая система получала капли воды меньше 50 мкм, но не менее 1 мкм. Капли воды меньше 1 мкм дадут устойчивую эмульсию, и содержание воды в этом случае невозможно будет определить методом центрифугирования.

A.2.2 Гомогенизация при помощи высокоскоростного сдвигового безвоздушного механического смесителя

Погрузите высокоскоростной сдвиговой механический смеситель в сырую нефть так, чтобы кончик вала достигал 30 мм от дна. Обычно пригоден смеситель, работающий на скорости 15 000 мин⁻¹. Другие модели также могут

использоваться при условии, если они имеют достаточную производительность. Для того, чтобы свести к минимуму потерю легких фракций из сырой нефти или других проб, содержащих летучие соединения, работайте со смесителем через сальник в крышке емкости с пробой. Время перемешивания 3 мин. может быть достаточным, чтобы обеспечить полную гомогенизацию пробы, но размер емкости и сорт сырой нефти влияют на время гомогенизации. Проверьте, стала ли проба однородной (см. А. 3).

ПРИМЕЧАНИЕ. Высокоскоростные сдвиговые смесители часто создают устойчивую эмульсию, такую, что содержание воды после перемешивания не может быть определено методом центрифугирования.

Избегайте повышения температуры при перемешивании более, чем на 10 °С.

А.2.3 Циркуляция при помощи безвоздушной циркуляционной смесительной системы

Обеспечьте с помощью небольшого насоса циркуляцию содержимого стационарных или переносных контейнеров через статичный смеситель, установленный снаружи, в трубной обвязке малого диаметра. Для переносных контейнеров используйте быстросъемное соединение. Следуйте инструкциям производителя для работы с конкретной конструкцией насоса и выбранной емкостью.

Используйте скорость циркуляционного потока, достаточную для того, чтобы все содержимое емкости проходило полный цикл циркуляции не более чем за одну минуту.

ПРИМЕЧАНИЕ. Типичное время перемешивания составляет 15 мин, но оно будет варьироваться в зависимости от содержания воды, типа углеводорода и конструкции системы.

Когда вся проба тщательно перемешана, спустите требуемое количество субпробы из крана на линии циркуляции, пока насос работает. Затем опорожните емкость и тщательно очистите всю систему, прокачивая по ней растворитель до тех

пор, пока все следы углеводорода не будут удалены.

А.3 Проверка времени перемешивания

А.3.1 Если проба остается однородной и стабильной после перемешивания (например, когда смешаны полностью смешивающиеся компоненты, такие как смазочные вещества), продолжайте процедуру перемешивания до тех пор, пока последовательные пробы, взятые из основного объема пробы, не дадут одинаковые результаты. Это устанавливает минимальное время перемешивания.

ПРИМЕЧАНИЕ. Так как проба после этого однородна и останется таковой, то переносы пробы из основного объема можно производить без дальнейшего перемешивания.

А.3.2 Если проба не остается однородной на время большее, чем короткий период после перемешивания (например, если вода и осадок являются частью смеси), используйте специальные методы проверки времени перемешивания, описанные в А.3.3.

ПРИМЕЧАНИЕ — Может оказаться необходимым вследствие специфики сырой нефти взять субпробы в то время, когда перемешивание все еще идет.

А.3.3 Обеспечьте, чтобы взятая проба заполняла предварительно взвешенную емкость примерно на три четверти, и гомогенизируйте пробу. Запишите время перемешивания, скорость смесителя и положение смесителя относительно дна емкости. После перемешивания возьмите дублирующие части пробы и сразу определите содержание в них воды стандартным методом (см. А.3.4). Если результаты испытаний хорошо сходятся в пределах повторяемости настоящего метода, то запишите полученное среднее значение в качестве контрольного значения содержания воды. Если результаты испытаний не сходятся в пределах повторяемости, повторите процедуру, используя большее время или скорость перемешивания.

Взвесьте емкость для пробы еще раз и вычислите массу сырой нефти. Добавьте точно измеренное количество воды, чтобы поднять содержание воды примерно до 2 %(*m/m*). Гомогенизируйте, используя то же время перемешивания, скорость смесителя и его положение относительно дна емкости, которые были использованы для контрольного измерения содержания воды. После перемешивания возьмите дублирующие части пробы и сразу определите содержание в них воды стандартным методом. Если наблюдается хорошее согласие между определенным содержанием воды и полным количеством воды, которое, как нам известно, присутствует в этой пробе (добавленная вода плюс вода, бывшая в контрольной пробе), то запишите условия перемешивания как пригодные. Время между окончанием перемешивания и отбором второй части пробы является периодом времени, в течение которого, как установлено, проба однородна и стабильна.

Если результаты испытаний не сходятся в пределах повторяемости метода испытаний, то забракуйте их. Вернитесь к началу А3.3 и используйте больший период и/или скорость перемешивания.

А.3.4 Не определяйте содержание воды методом центрифугирования (ISO 3734) или методом дистилляции (ISO 3733) для этой проверки смесительной системы, так как эти методы не определяют полное содержание воды.

А.4 Перенос проб

А.4.1 Если емкость с пробой не является переносной, или если неудобно брать пробы прямо из этой емкости в лабораторный испытательный аппарат, то переносите репрезентативную пробу в переносной емкости для доставки ее в лабораторию.

А.4.2 При каждой переноске пробы необходимо гомогенизировать содержимое емкости, из которой берется проба, при помощи одного из методов, указанных в параграфе А.2.

A.4.3 Проверьте время перемешивания для каждой комбинации контейнера и смесителя при помощи одного из методов, указанных в параграфе A.3.

A.4.4 Завершите любую переноску пробы за время, в течение которого смесь остается однородной и стабильной. Этот период короткий: осуществляйте любую переноску не дольше 20 мин.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(информативное)

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ИСПЫТАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗМЕРЕНИЙ ОБЪЕМА ИССЛЕДУЕМОЙ ЧАСТИ ПРОБЫ

В.1 Основные положения

Настоящий альтернативный метод испытаний охватывает определение содержания воды в сырой нефти, как описанно в настоящем международном стандарте, за исключением того, что для исследуемой части пробы сырой нефти, впрыснутой в титровальный сосуд, используется измерение объема. Настоящий альтернативный метод испытаний можно использовать при следующих условиях:

- было получено предварительное согласие обеих сторон;
- давление паров и вязкость сырой нефти позволяют точное определение объема исследуемой части пробы.

В.2 Краткое описание метода испытаний

Принцип тот же самый, который был описан в параграфе 3 за тем исключением, что измеряют не массу исследуемой части пробы, а ее объем. Все процедуры настоящего международного стандарта выполняются за исключением нижеуказанных случаев.

В.3 Дополнительные помехи

Присутствие пузырьков газа в шприце может быть источником погрешностей, приводящих к заниженным результатам. Способность сырой нефти образовывать пузырьки газа зависит от сорта сырой нефти, условий и

соответствующего давления насыщенного пара.

Для вязких сырых нефтей может оказаться затруднительным измерение объема с помощью точного шприца.

В.4 Оборудование

Шприцы, емкостью 250 мкл, 500 мкл и 1 мл, с точностью 2 мкл, 2 мкл и 0,01 мл (10 мкл) соответственно.

В.5 Процедура

Добавьте исследуемую часть пробы в титровальную камеру сразу после стадий перемешивания, описанных в пунктах с 6.3.1 по 6.3.3, используя следующий метод.

Используя чистый сухой шприц подходящей емкости (см. таблицу В.1 и примечание к ней), возьмите по меньшей мере 3 порции лабораторной пробы и выбраковку для сброса. Немедленно отберите исследуемую часть пробы, очистите иглу бумажной салфеткой и запишите объем в шприце с точностью 2 мкл или 10 мкл по обстановке (см. параграф В.4). Вставьте иглу через перегородку впускного окна, начните титрование и, поместив кончик иглы чуть ниже поверхности жидкости, впрысните пробу. После того, как конечная точка достигнута, запишите количество титрованной воды, показанное на приборе.

Таблица В.1. Размер исследуемой части пробы в зависимости от ожидаемого содержания воды

Ожидаемое содержание воды %(V/V)	Исследуемая часть пробы мл	Титрованная вода мг
0,02-0,1	1	200 - 1 000
0,1-0,5	0,5	500 - 2 500
0,5-5	0,25	1 250 - 12 500

ПРИМЕЧАНИЕ. Если концентрация воды в лабораторной пробе совершенно неизвестна, то рекомендуется начать с маленькой части пробы для предварительных испытаний, чтобы избежать избыточного времени титрования и исчерпания реагентов.

В.6 Вычисление

Вычислите содержание воды, w_V , как процентное соотношение (объем/объем) с помощью:

$$w_V = \frac{V_2}{10^6 \times V_1} \times 100$$

$$w_V = \frac{V_2}{10^4 \times V_1}$$

где

w_V - содержание воды в процентах (объем/объем);

V_1 – объем исследуемой части пробы в миллилитрах;

V_2 - объем титрованной воды в нанолитрах (эквивалент массы воды, показанной титратором в микрограммах, если предположить, что 1 нл воды весит 1 мкг).

В.7 Представление результатов

Запишите содержание воды в пробе, как процентное соотношение (объем/объем) с точностью 0,01 % (V/V).

В.8 Точность

В.8.1 Точность настоящего метода, определенная статистическим исследованием результатов, полученных в разных лабораториях, такова:

В.8.1.1 Повторяемость, г

Разность между результатами, полученными одним и тем же работником на одной и той же аппаратуре при одинаковых условиях эксплуатации с использованием одних и тех же испытуемых материалов, должна в течение

продолжительного отрезка времени и при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$r = 0,056X^{2/3}$$

где X – это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (V/V) до 5,00 % (V/V).

В.8.1.2 Воспроизводимость, R

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными работниками в разных лабораториях на идентичном материале, должна в течение продолжительного отрезка времени при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,112X^{2/3}$$

где X – это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (V/V) до 5,00 % (V/V).

ПРИМЕЧАНИЕ. Примеры см. в таблице В.2.

Таблица В.2. Интервалы точности

Содержание воды %(V/V)	Повторяемость r	Воспроизводимость R
0,02	0,004	0,008
0,05	0,008	0,015
0,10	0,01	0,02
0,30	0,03	0,05
0,50	0,04	0,07
0,70	0,04	0,09
1,00	0,06	0,11
1,50	0,07	0,15
2,00	0,09	0,18
2,50	0,10	0,21
3,00	0,12	0,23
3,50	0,13	0,26
4,00	0,14	0,28
4,50	0,15	0,31
5,00	0,16	0,33

В.9 Отчет об испытании

Добавьте "приложение В" к ссылке на настоящий международный стандарт, если используете объемное измерение размера исследуемой части пробы. В противном случае использование результатов не будет иметь законной силы для любых юридических или договорных целей.

ICS 75.040

Ключевые слова: Цена основана на 12 страницах
