Издание официальное

СССР — Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР	ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ	ГОСТ 10097—62
	Нефть МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ Petroleum. Method for the determination of chloride salts content by potentiometric titration	Группа А29

Метод, устанавливаемый настоящим стандартом, заключается в растворении навески нефти в органическом растворителе и потенциометрическом титровании хлористых солей азотнокислым серебром.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на нефти.

А. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

1. При определении содержания хлористых солей в нефти применяется следующая аппаратура, реактивы и материалы:

а) Потенциометр ЛП-58 или иной ламповый потенциометр, имеющий цену деления шкалы напряжения не более 10 *мв*, с электродами стеклянным и каломельным.

б) Индикаторный серебряный электрод с диаметром проволоки 0,5—1,5 *мм*.

в) Солевой мост к каломельному электроду (черт. 1).

г) Титровальный стенд.

д) Меры вместимости стеклянные технические по ГОСТ 1770—64:

колбы мерные круглые плоскодонные с одной меткой номинальной вместимостью 100 *мл*;

цилиндры измерительные с носиком номинальной вместимостью 10, 25, 50 и 100 *мл*;

микробюретки номинальной вместимостью 2 и 5 *мл*;

пипетки без подразделений с одной меткой номинальной вместимостью 1, 2, 5 и 10 *мл*.

е) Микробюретка номинальной вместимостью 10 *мл*.

ж) Посуда и аппаратура стеклянная лабораторная термостойкая по ГОСТ 10394—63:

колбы круглодонные номинальной вместимостью 1000 *мл*;

дефлегматор елочный или холодильник шариковый;

холодильник со вставной трубкой (по Либиху).

Внесен Всесоюзным научно-исследовательским институтом по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива	Утвержден Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов 25/IV 1962 г.	Срок введения 1/I 1963 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону. Перепечатка воспрещена

з) Термометр ртутный стеклянный лабораторный по ГОСТ 215—57, с пределами измерений от 0 до 100° С.

и) Стаканчики для титрования стеклянные диаметром 60 *мм*, высотой 70 *мм*, с крышкой из органического стекла или эбонита, имеющей четыре отверстия для электродов, мешалки и микробюретки.

к) Мешалка стеклянная однолопастная.

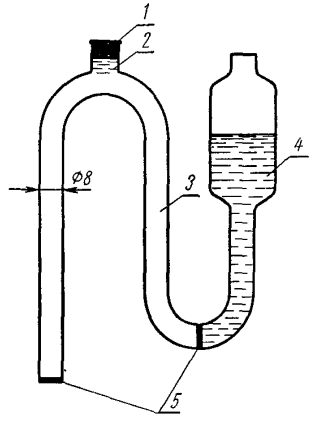
л) Электромотор для швейных машин или иной с числом оборотов 400—1000 в минуту или воздушная турбинка для приведения в движение стеклянной мешалки.

м) Груша резиновая.

н) Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, «ч. д. а.».

о) Натрий хлористый по ГОСТ 4233—66, «х. ч.» или «ч. д. а.», соль и 10%-ный раствор.

п) Спирт изопропиловый очищенный. Для очистки к 1 *л* изопропилового спирта в склянке из бесцветного стекла добавляют 0,2 *г* азотнокислого серебра, тщательно перемешивают и оставляют на свету в течение 24 *ч*. Затем в изопропиловый спирт добавляют 5—10 *мл* 10%-ного раствора хлористого натрия, взбалтывают, отстаивают до осветления, фильтруют и перегоняют с елочным дефлегматором, отбирая фракцию 80—82,5° С.



1 — пробка; *2* — дистиллированная вода; *3* — 3%-ный раствор агара в 1 *м* растворе азотнокислого калия; *4* — насыщенный раствор азотнокислого калия; *5*—стеклянный пористый фильтр

Черт. 1

р) Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016—51.

с) Бензол по ГОСТ 5955—51, или бензол чистый каменноугольный по ГОСТ 8448—61, или бензол чистый нефтяной по ГОСТ 9572—60.

т) Толуол по ГОСТ 5789—51, или толуол чистый каменноугольный по ГОСТ 9880—61, или толуол чистый нефтяной по ГОСТ 1930—56.

у) Кислота азотная по ГОСТ 4461—48, «х. ч.» или «ч. д. а.».

ф) Агар по ГОСТ 6470—53.

х) Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—65, «х. ч.» или «ч. д. а.», насыщенный и 1 м растворы.

ц) Бензин легкий прямой перегонки.

ч) Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—53.

ш) Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026—66.

щ) Шкурка шлифовальная с зернистостью абразивного материала № 150 и мельче.

Б. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

Подготовка электродов

2. Серебряный индикаторный электрод при его потемнении очищают шлифовальной шкуркой. В промежутках между измерениями серебряный электрод хранят в дистиллированной воде.

3. Стеклянный электрод применяют в качестве сравнительного. Не бывший в употреблении стеклянный электрод выдерживают в течение 24 *ч* в дистиллированной воде. В промежутках между измерениями его также хранят в дистиллированной воде.

4. При отсутствии стеклянного электрода в качестве сравнительного применяют каломельный электрод, который соединяют с испытуемым раствором через солевой мост (см. черт. 1).

5. Солевой мост приготавливают следующим образом. 0,5—0,7 *г* агара нарезают мелкими кусочками и заливают дистиллированной водой на 12—15 *ч*. Затем воду сливают и приливают 1 м раствор азотнокислого калия в таком количестве, чтобы получился 3%-ный раствор агара в растворе азотнокислого калия. Раствор кипятят в течение 1,5—2 *ч*, охлаждают до 40—50° С и заливают полученным раствором два колена солевого моста. После охлаждения раствор образует гель. Широкое колено моста, куда вставляется каломельный электрод, заливают насыщенным раствором азотнокислого калия.

Агар подвергается действию растворителя, что может сказаться на разности потенциалов. Поэтому солевой мост должен периодически (в зависимости от изменения разности потенциалов) меняться.

Приготовление растворителя

6. Для приготовления растворителя составляют смесь из 30 *мл* изобутилового спирта, 70 *мл* бензола или толуола и 0,6 *мл* азотной кислоты.

При отсутствии изобутилового спирта для приготовления растворителя можно пользоваться изопропиловым спиртом в таких же соотношениях при условии, что скачок потенциала в точке эквивалентности будет не менее 15—18 *мв* на 0,03 *мл* раствора азотнокислого серебра. При содержании солей в нефти более 3000 *мг/л* также рекомендуется растворитель, состоящий из изопропилового спирта и бензола.

Приготовление и установка титра 0,01 н раствора азотнокислого серебра

7. Готовят 1 н водный раствор азотнокислого серебра и разбавляют его предварительно очищенным изопропиловым спиртом до 0,01 н.

Приготовленный 0,01 н раствор азотнокислого серебра хранят в темной склянке в темноте.

8. Для установления титра 0,01 н раствора азотнокислого серебра берут навеску 0,25—0,28 *г* хлористого натрия, предварительно прокаленного при температуре 600° С в течение 1 *ч* и растворяют эту навеску в дистиллированной воде в измерительной колбе вместимостью 100 *мл*. Из измерительной колбы пипеткой берут 1 *мл* раствора хлористого натрия, переносят его в стаканчик для титрования, растворяют в 10 *мл* изопропилового спирта и добавляют при перемешивании 50 *мл* растворителя, состоящего из 15 *мл* изопропилового спирта, 35 *мл* бензола и 0,3 *мл* азотной кислоты. Стаканчик обертывают черной бумагой.

9. За 5—10 *мин* до начала анализа включают потенциометр в электросеть. Согласно инструкции к потенциометру устанавливают нулевую точку гальванометра и настраивают прибор по нормальному элементу. Прибор собирают по схеме, изображенной на черт. 2.

Ключ, переключающий потенциометрическую схему на измерение напряжения в *мв*, устанавливают в положение «+*мв*» или «—*мв*» в зависимости от того, какой электрод употребляют в качестве сравнительного. Для стеклянного электрода ключ устанавливают в положение «+*мв*».

Стаканчик для титрования устанавливают на подставку титровального стенда, электроды опускают в раствор на глубину не менее 10 *мм* и включают мешалку.

Нажимают кнопку реохорда и поворачивают ручку его до установки стрелки гальванометра в нулевое положение, после чего записывают начальное значение потенциала в таблицу (см. приложение).

Титрование производят из микробюретки. Сначала добавляют по 1—0,5 *мл* 0,01 н раствора азотнокислого серебра в один прием и записывают изменение потенциала в таблицу. При повышении потенциала на величину более 10 *мв* постепенно уменьшают количество добавляемого в один прием раствора до 0,3; 0,2; 0,1 и 0,05 *мл*.

В конце титрование ведут медленно, по каплям. После скачка потенциала в точке эквивалентности продолжают добавлять раствор до ясного уменьшения скачка.

Эквивалентную точку определяют по кривой титрования или по записи потенциометрического титрования. Эта точка лежит в пределах двух или трех последовательных приливаний раствора азотнокислого серебра, в которых происходит скачок потенциала.

10. По окончании титрования электроды промывают чистым бензином или смесью бензина и бензола.

11. Титр 0,01 н раствора азотнокислого серебра, выраженный в *мг* хлористого натрия на 1 *мл* (T), вычисляют по формуле:

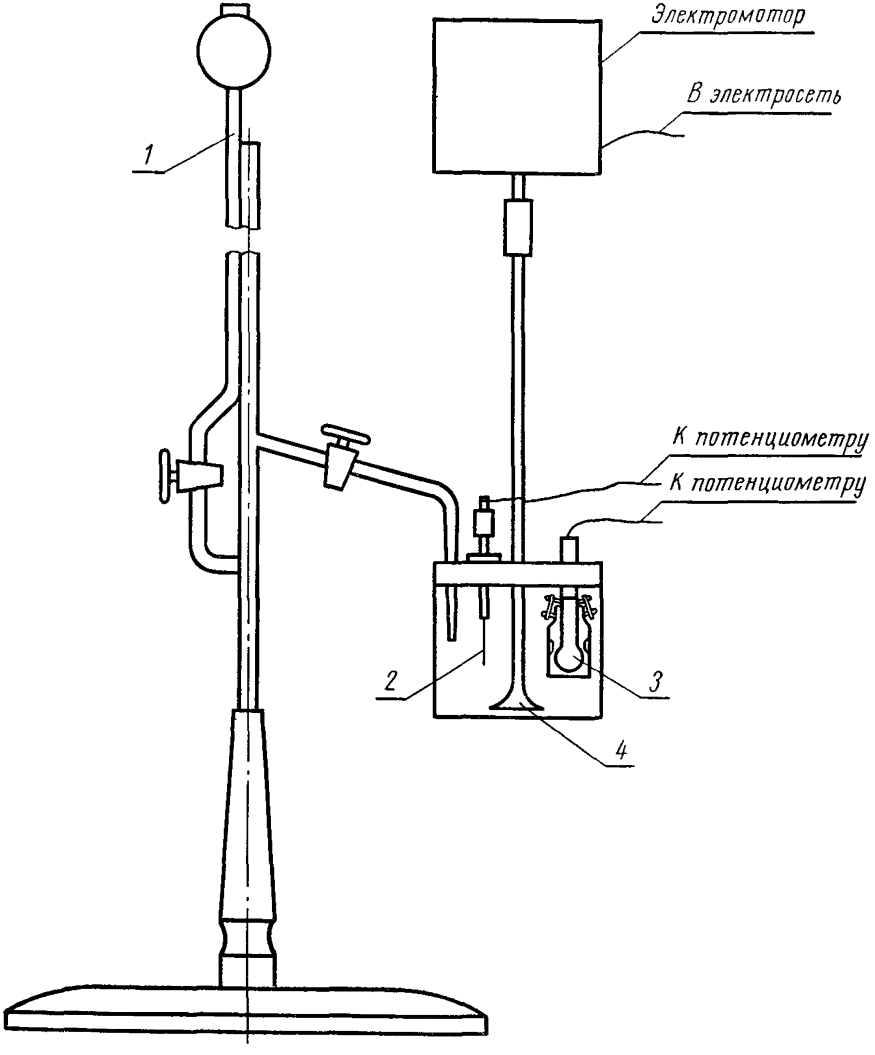
$$T = \frac{C}{V_1},$$

где:

C — концентрация хлористого натрия в растворе, взятом для титрования, в *мг/мл*;

V_1 — объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, в *мл*.

Титр 0,01 н раствора азотнокислого серебра вычисляют с точностью до третьей значащей цифры.



1 — микробюретка; *2* — серебряный электрод; *3* — стеклянный электрод; *4* — мешалка

Черт. 2

12. Определение титра 0,01 н раствора азотнокислого серебра повторяют еще 3—4 раза и за титр раствора принимают среднее арифметическое результатов не менее трех определений, расхождения которых со средним арифметическим не превышают 0,008 *мг/мл*.

Проверку титра производят один раз в две недели.

В. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

13. Предварительно перед анализом производят качественную пробу на присутствие сероводорода в испытуемой нефти.

14. Пробу испытуемой нефти хорошо перемешивают 10-минутным встряхиванием (механически или вручную) в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее вместимости, после чего быстро отливают в стаканчик и пипеткой отбирают пробу нефти для анализа, руководствуясь табл. 1.

Таблица 1

Содержание хлористых солей в *мг/л*	Количество нефти для испытания в *мл*
До 500	5—10
Св. 500 до 2000	2
» 2000	1

В случае сильно эмульсионной или высокосмолистой вязкой нефти, пробу ее для анализа следует брать по весу.

Примечание. *Если при титровании по п. 15 настоящего стандарта 5 мл* нефти скачок потенциала в точке эквивалентности будет меньше 15 *мв* на 0,03 *мл* раствора азотнокислого серебра, то для увеличения скачка количество нефти для анализа уменьшают до 2 *мл*.

15. Отобранную пробу нефти переводят в стаканчик для титрования. Для этого берут 50 *мл* растворителя и его частью смывают пипетку, сливая раствор в стаканчик для титрования. Остальное количество растворителя постепенно при перемешивании добавляют в тот же стаканчик.

Устанавливают стаканчик на подставку стенда, опускают электроды, включают мешалку и производят титрование, руководствуясь следующими указаниями:

а) при отсутствии сероводорода в необессоленной нефти титрование ведут, как указано в п. 9 настоящего стандарта, причем в конце титрования раствор азотнокислого серебра приливают по 0,03—0,04 *мл*;

б) при отсутствии сероводорода в обессоленной нефти титрование ведут медленно, приливая раствор азотнокислого серебра по 0,05—0,10 *мл*, а в конце титрования — по 0,03—0,04 *мл*;

в) при наличии сероводорода в нефти наблюдается более высокое значение потенциала, порядка 500—600 *мв* для пары электродов серебряный — стеклянный; в этом случае титрование сначала ведут очень медленно, по каплям, приливая каждую каплю раствора лишь после того, как стрелка гальванометра не отклоняется от нулевого положения в течение 1—2 *мин*; после достижения скачка потенциала, соответствующего точке эквивалентности титрования сероводорода, наблюдается резкое уменьшение изменения потенциала; дальнейшее титрование ведут, как указано в подпунктах *а* и *б*.

При наличии в испытуемой нефти следов сероводорода, не обнаруживаемых пробой на свинцовую бумажку, в начале титрования этой нефти наблюдается небольшой скачок потенциала, который необходимо учесть при расчете, а титрование следует продолжать, как указано в подпунктах *а* и *б*.

Примечание. Если при титровании хлористых солей скачок потенциала в точке эквивалентности меньше 15 *мв* на 0,03 *мл* раствора азотнокислого серебра, то для увеличения скачка титрование ведут, приливая в конце титрования по 0,04—0,05 *мл* раствора

Г. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

16. Содержание хлористых солей (X_1), выраженное в *мг* хлористого натрия на 1 *л* нефти, не содержащей сероводорода, вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V_2 \cdot T \cdot 1000}{V},$$

где:

V_2 — объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на оттитрование хлористых солей, в *мл*;

T — титр 0,01 н раствора азотнокислого серебра, выраженный в *мг* хлористого натрия на 1 *мл*;

1000 — коэффициент для перевода литров нефти в *мл*;

V — объем испытуемой нефти, взятой для титрования, в *мл*.

17. Содержание хлористых солей (X_2), выраженное в *мг* хлористого натрия на 1 *л* нефти, содержащей сероводород, вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_4 - V_3) \cdot T \cdot 1000}{V},$$

где:

V_4 — объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на оттитрование сероводорода и хлористых солей, в *мл*;

V_3 — объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на оттитрование сероводорода, в *мл*;

T — титр 0,01 н раствора азотнокислого серебра, выраженный в *мг* хлористого натрия на 1 *мл*;

1000 — коэффициент для перевода литров нефти в *мл*;

V — объем испытуемой нефти, взятой для титрования, в *мл*.

18. Содержание хлористых солей в испытуемой нефти определяют в двух параллельных образцах. За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

19. Допускаемые расхождения для параллельных определений. Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Содержание хлористых солей в *мг/л*	Допускаемые расхождения
До 50	5 *мг/л*
Св. 50 до 100	10 »
» 100 » 200	15 »
» 200 » 500	20 »
» 500 » 1000	50 »
» 1000 » 3000	100 »
» 3000	5% от величины меньшего результата

Замена

ГОСТ 10394—63 введен взамен ГОСТ 6236—58 в части стаканов и колб.
ГОСТ 1770—64 введен взамен ГОСТ 1770—59.
ГОСТ 1277—63 введен взамен ГОСТ 1277—41.
ГОСТ 4217—65 введен взамен ГОСТ 4217—55.
ГОСТ 12026—66 введен взамен ГОСТ 7246—54 кроме п. 14, подпункта 4.
ГОСТ 4233—66 введен взамен ГОСТ 4233—48.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИМЕРЫ ЗАПИСЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ТОЧЕК

1. При установке титра 0,01 н раствора азотнокислого серебра

Объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, в *мл*	Потенциал в *мв*	Разность потенциалов в *мв*	Объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, в *мл*	Потенциал в *мв*	Разность потенциалов в *мв*
0	398	7	5,25	300	8
1,00	391	7	5,28	292	6
2,00	384	8	5,30	286	9
3,00	376	15	5,32	277	10
4,00	361	11	5,33	267	10
4,50	350	11	5,34	257	19
4,80	339	10	5,35	238	54
5,00	329	7	5,36	184	19
5,10	322	11	5,37	165	15
5,20	311	11	5,38	150	

Эквивалентная точка, соответствующая максимальному скачку потенциала, находится при 184 *мв*.

Объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра в точке эквивалентности 5,36 *мл*.

2. При определении содержания хлористых солей в нефти, содержащей сероводород

Объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, в *мл*	Потенциал в *мв*	Разность потенциалов в *мв*	Объем 0,01 н раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, в *мл*	Потенциал в *мв*	Разность потенциалов в *мв*
0	616	1	5,28	361	11
0,03	617	2	5,48	350	7
0,06	615	4	5,58	343	7
0,09	611	5	5,68	336	13
0,12	**606**	179	5,78	323	10
0,15	**427**	0	5,83	313	6
0,18	427	8	5,86	307	9
1,18	419	7	5,89	298	10
2,18	412	10	5,92	288	15
3,18	402	13	5,95	273	22
4,18	389	10	**5,98**	**251**	33
4,68	379	4	**6,01**	**218**	24
4,88	375	7	**6,04**	**194**	12
5,08	368	7	6,07	182	

Эквивалентная точка, соответствующая максимальному скачку потенциала при оттитровании сероводорода, находится в пределах 606 и 427 *мв*. Объем раствора азотнокислого серебра в точке эквивалентности 0,14 *мл*.

Эквивалентная точка, соответствующая максимальному скачку потенциала при оттитровании хлористых солей, находится в пределах 251, 218 и 194 *мв*. Объем раствора азотнокислого серебра в точке эквивалентности 6,01 *мл*.