Поправка к ГОСТ 21534—76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 1.2. Восьмой абзац	Колбы Кн-1—250—24/29ТС, Кн-2—250—24/29ТС, Кн-1—500—29/32ТС, Кн-2—500—29/32ТС, Кн-1—500—34/35ТС, по ГОСТ 25336;	Колбы конические, исполнения 1 или 2, вместимостью 250 и 500 $см^3$ по ГОСТ 25336;

(ИУС № 3 2016 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЬ

Методы определения содержания хлористых солей

ГОСТ 21534–76

Petroleum.
The determination of chloride salts content

МКС 75.040
ОКСТУ 0209

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения хлористых солей нефти:

А — титрованием водного экстракта;

Б — неводным потенциометрическим титрованием для анализа нефти, для которой имеется скачок потенциала в эквивалентной точке (при массовой концентрации хлористых солей свыше 10 мг/дм^3).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ ТИТРОВАНИЕМ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА (МЕТОД А)

1.1. Сущность метода заключается в извлечении хлористых солей из нефти водой и индикаторном или потенциометрическом титровании их в водной вытяжке.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Аппаратура, реактивы и материалы

При проведении анализа применяют:

воронку делительную стеклянную вместимостью 500 см^3 с винтовой или лопастной металлической мешалкой (черт. 1—3) или воронку с мешалкой другой конструкции;

электродвигатель, обеспечивающий частоту вращения мешалки не менее 10 с$^{-1}$;

цилиндры 1—10, 1—25, 1—50, 1—100, 1—250 по ГОСТ 1770;

колбы 1—100—1, 1—250—1, 1—500—1 и 1—1000—1 по ГОСТ 1770;

пипетки 2—1—1, 2—1—2, 2—1—5, 2—1—10, 2—1—25, 2—1—50, 2—1—100, 2—2—1, 2—2—2, 2—2—5, 2—2—10, 2—2—25, 2—2—50, 2—2—100 по ГОСТ 29227;

бюретки 1—2—5—0,02; 1—2—10—0,05 по ГОСТ 29251;

колбы Кн-1—250—24/29ТС, Кн-2—250—24/29ТС, Кн-1—500—29/32ТС, Кн-2—500—29/32ТС, Кн-1—500—34/35ТС по ГОСТ 25336;

воронки В-36—50ХС, В-36—80ХС, В-56—80ХС по ГОСТ 25336;

стаканчики для титрования стеклянные диаметром 50—55 мм и высотой 60—65 мм с крышкой из органического стекла или эбонита, имеющей отверстия для электродов, бюретки и мешалки;

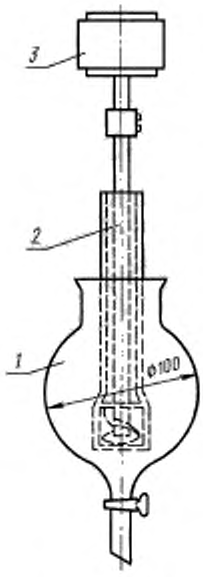
мешалку стеклянную, приводимую в движение электромотором с числом оборотов не менее 10 в секунду, или электромагнитную мешалку;

pH-метр, милливольтметр лабораторный или иной потенциометр с ценой деления шкалы не более 5 мВ;

электроды — индикаторный серебряный с диаметром проволоки 0,5—1,5 мм и сравнительный стеклянный;

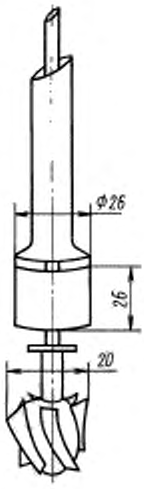
Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

Винтовая мешалка



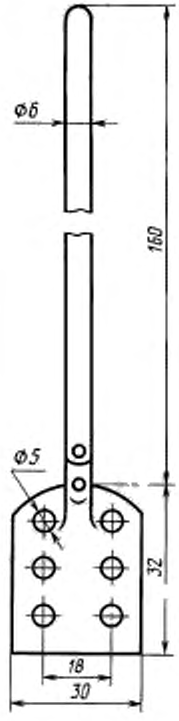
1 — воронка делительная стеклянная;
2 — мешалка; *3* — электромотор

Черт. 1



Черт. 2

Лопастная мешалка



Черт. 3

ртуть (II) азотнокислую 1-водную по ГОСТ 4520, х. ч. или ч. д. а., раствор *с* ($Hg(NO_3)_2H_2O$) = = 0,005 моль/дм^3;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х. ч. или ч. д. а., раствор *с* ($AgNO_3$) = 0,01 моль/дм^3;

1,5-дифенилкарбазид 1 %-ный спиртовой раствор;

кислоту азотную по ГОСТ 4461, х. ч. или ч. д. а плотностью не менее 1,40 г/см^3 и раствор *с* (HNO_3) = 0,2 моль/дм^3;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х. ч. или ч. д. а., плотностью 1,83—1,84 г/см^3 и раствор *с* (H_2SO_4) = 6 моль/дм^3;

кислоту соляную концентрированную по ГОСТ 14261, ос. ч. или по ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а., плотностью 1,15—1,19 г/см^3;

натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч. или ч. д. а., раствор *с* (NaCl) = 0,01 моль/дм^3;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а., 5 %-ный раствор;

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт;

толуол по ГОСТ 5789 или по ГОСТ 14710;

ксилол нефтяной по ГОСТ 9410;

ацетон по ГОСТ 2603, ч. д. а.;

свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, х. ч. или ч. д. а, 1 %-ный раствор;

шкурку шлифовальную с зернистостью абразивного порошка 8—Н или мельче по ГОСТ 3647. Основная фракция шлифпорошка М 10—М 14, которая проходит через сито с номинальным размером стороны ячейки в свету 80 мкм;

деэмульгаторы, способные разрушить эмульсию нефти с водой: диссольван 4411, проксанол 305 (186) или ОЖК. 2 %-ный водные растворы;

воду дистиллированную с pH 5,4—6,6;

бумагу фильтровальную, пропитанную раствором уксуснокислого свинца, приготовленную по ГОСТ 4517;

бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, проверенную на отсутствие ионов хлора по ГОСТ 12524;

бумагу лакмусовую;

секундомер любого типа или песочные часы на 5 мин;

грушу резиновую;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и погрешностью ±0,0002;

ступку 3 с пестиком 1 по ГОСТ 9147;

водяную баню.

Допускается применять импортную посуду и аппаратуру класса точности и реактивы квалификации не ниже предусмотренных стандартом.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.3. Подготовка к анализу

1.3.1. Приготовление 0,01 моль/дм³ (0,01 н.) раствор хлористого натрия

Взвешивают 0,57—0,59 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при 600 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе, с погрешностью не более 0,0002 г. Затем растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят раствор дистиллированной водой до метки.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.3.2. Приготовление 1 %-ного спиртового раствора дифенилкарбазида

(1,00±0,01) г дифенилкарбазида растворяют в 100 см³ этилового ректификованного спирта при нагревании на водяной бане до полного растворения. Раствор дифенилкарбазида готовят не менее чем за сутки до употребления и хранят не более двух месяцев.

1.3.3. Приготовление и установка титра 0,005 моль/дм³ (0,01 н.) раствора азотнокислой ртути

1,67 г тонко растертой азотнокислой ртути диспергируют в небольшом количестве (около 5 см³) дистиллированной воды, добавляют постепенно концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока не исчезнет муть, после чего объем раствора доводят в мерной колбе вместимостью 1000 см³ дистиллированной водой до метки. В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают пипеткой 10 см³ раствора хлористого натрия, 150 см³ дистиллированной воды, добавляют 2 см³ 0,2 моль/дм³ раствора азотной кислоты, 10 капель раствора дифенилкарбазида и титруют 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Титр полученного раствора азотнокислой ртути устанавливают по 0,01 моль/дм³ (0,01 н.) раствору хлористого натрия с индикатором дифенилкарбазидом.

Титр раствора азотнокислой ртути (T) в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V - V_1},$$

где m — масса хлористого натрия в объеме раствора, взятая для титрования, мг;

V — объем 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или объем 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра, израсходованного при потенциометрическом титровании, см³.

V_1 — объем 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или объем 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра, израсходованного при потенциометрическом титровании контрольного опыта, см³.

Титр раствора азотнокислой ртути берут как среднеарифметическое трех определений, расхождения между которыми не должны превышать 0,008 мг/см³. Проверку титра производят не реже одного раза в две недели.

1.3.2; 1.3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

1.3.4. Приготовление 2 %-ного водного раствора деэмульгатора

(2,00±0,01) г деэмульгатора растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. При применении деэмульгатора ОЖК растворение проводят при нагревании на водяной бане. Раствор деэмульгатора готовят за сутки до употребления и хранят не более 10 дней.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.3.5. Приготовление 0,01 моль/дм³ водного раствора азотнокислого серебра и установка его титра

1.3.5.1. 1,70 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла в месте, защищенном от света.

Титр 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,01 моль/дм³ раствору хлористого натрия, приготовленного по п. 1.3.1. За 30 мин до начала титрования pH-метр включают в электросеть.

В стаканчик для титрования наливают пипеткой 10 см³ раствора хлористого натрия, разбавляют 6,5—7,0 см³ ацетона и дистиллированной водой до 20 см³ и добавляют 0,5 см³ (около 10 капель) 6 моль/дм³ серной кислоты.

1.3.5.2. Стаканчик для титрования устанавливают на подставку титровального стенда, электроды опускают в раствор на глубину не менее 10 мм и включают мешалку. Записывают начальное значение потенциала.

Раствор титруют из бюретки, приливая по 1 см³ раствора азотнокислого серебра, записывая после каждой добавки новый установившийся потенциал. Когда разница в изменении потенциала от одной добавки будет превышать 10 мВ, количество азотнокислого серебра уменьшают, а в области скачка потенциала добавляют по 0,04 см³.

По достижении скачка потенциала (который должен быть не менее 20 мВ), соответствующего точке эквивалентности, продолжают добавлять раствор азотнокислого серебра до ясного уменьшения скачка.

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

1.3.5.3. Титр раствора азотнокислого серебра (T) в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора вычисляют по формуле, приведенной в п. 1.3.3, и берут как среднеарифметическое трех определений, расхождения между которыми не должны превышать 0,008 г/см³. Проверку титра проводят не реже одного раза в две недели.

1.3.6. Подготовка электродов

Серебряный электрод периодически обновляют, удаляя налет с серебряной проволоки шлифовальной шкуркой и погружая ее на несколько секунд в концентрированную соляную кислоту, после чего электрод тщательно промывают дистиллированной водой.

Сравнительный электрод — стеклянный. Не бывший в употреблении стеклянный электрод выдерживают в течение 24 ч в дистиллированной воде при комнатной температуре.

В промежутках между измерениями серебряный и стеклянный электроды хранят в дистиллированной воде.

1.3.5.—1.3.6. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1.4. Проведение анализа

1.4.1. Пробу анализируемой нефти, отобранную по ГОСТ 2517, хорошо перемешивают в течение 10 мин встряхиванием (механически или вручную) в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее вместимости. Сразу после встряхивания пипеткой берут пробу нефти для анализа в количестве, указанном в табл. 1.

Таблица 1

Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³	Объем нефти, см³	Масса нефти, г
До 50	100	100,0±0,1
Св. 50 до 100	50	50,00±0,05
» 100 » 200	25	25,00±0,02
» 200	10	10,00±0,01

При анализе эмульгированной или высокосмолистой вязкой нефти пробу отбирают по массе.

Для пересчета массы пробы в объем определяют ее плотность в г/см³ по ГОСТ 3900.

1.4.2. Пробу анализируемой нефти переносят количественно в делительную воронку с мешалкой. Остаток нефти со стенок пипетки при этом тщательно смывают толуолом (ксилолом) в объеме, указанном в табл. 2.

Таблица 2

$см^3$

Объем нефти	Объем растворителя
От 10 до 25	20
Свыше 25 » 50	40
» 50 » 100	От 80 до 100

Содержимое воронки перемешивают 1—2 мин мешалкой. К пробе анализируемой нефти приливают 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды и экстрагируют хлористые соли, перемешивая содержимое воронки в течение 10 мин.

Если при экстрагировании хлористых солей образуется эмульсия нефти с водой, то для разрушения ее добавляют 5—7 капель 2 %-ного раствора деэмульгатора.

После экстракции фильтруют водный слой через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$.

Содержимое делительной воронки промывают 35—40 $см^3$ горячей дистиллированной воды, которую сливают через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром в ту же коническую колбу. Фильтр промывают 10—15 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Всего на промывку расходуют 50 $см^3$ воды.

Для проверки полноты извлечения хлористых солей готовят несколько водных вытяжек, при этом каждую из них экстрагируют не менее 5 мин.

Полученную вторую и последующие водные вытяжки готовят и титруют, как указано выше.

Экстрагирование хлористых солей считается законченным, если на титрование водной вытяжки расходуется раствора азотнокислой ртути столько же, сколько на контрольный опыт, который проводят одновременно.

1.4.1; 1.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

1.4.3. Испытание на присутствие сероводорода при индикаторном титровании

В пары водной вытяжки вносят фильтровальную бумажку, смоченную раствором уксуснокислого свинца, которая темнеет при наличии сероводорода.

При наличии сероводорода водную вытяжку кипятят 5—10 мин, пока влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не будет оставаться бесцветной.

Если простое кипячение не обеспечивает удаления сероводорода, то к водной вытяжке хлористых солей добавляют 1 $см^3$ 6 моль/$дм^3$ серной кислоты и кипятят 5—10 мин (до тех пор, пока влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не будет изменять изменять свою окраску — темнеть). Затем вытяжку нейтрализуют 5 %-ным раствором гидроокиси натрия по лакмусовой бумажке.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.4.4. Охлаждают водную вытяжку до комнатной температуры и проводят подготовку к индикаторному титрованию по требованиям табл. 3.

Таблица 3

Массовая концентрация хлористых солей, мг/$дм^3$	Подготовка водной вытяжки к титрованию
До 500	На титрование берут всю вытяжку
Св. 500 до 2000	Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и дистиллированной водой объем раствора доводят до метки, после этого перемешивают содержимое колбы, затем из мерной колбы отбирают пипеткой 100 $см^3$ раствора в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$
Св. 2000 до 5000	Водную вытяжку переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. После этого перемешивают содержимое. Из мерной колбы отбирают пипеткой 50 $см^3$ раствора в коническую колбу и добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды
Св. 5000	Водную вытяжку переносят количество в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки как указано выше. Из мерной колбы отбирают пипеткой 10 $см^3$ раствора в коническую колбу и добавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.4.5. При индикаторном титровании в колбу с подготовленной к титрованию водной вытяжкой приливают 0,2 моль/дм³ раствора азотной кислоты до pH 4 и 10 капель дифенилкарбазида и титруют 0,005 моль/дм³ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Окраску анализируемого раствора сравнивают с дистиллированной водой.

При проведении контрольного опыта в коническую колбу наливают 150 см³ дистиллированной воды, 2 см³ 0,2 моль/дм³ раствора азотной кислоты, 10 капель раствора дифенилкарбазида и титруют 0,005 моль/дм³ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

1.4.6. При потенциометрическом титровании водную вытяжку хлористых солей упаривают до объема 15 см³ в стакане вместимостью 150 см³, а после количественно переносят ее в стаканчик для титрования. Затем водную вытяжку охлаждают до комнатной температуры, добавляют 7 см³ ацетона, подкисляют 6 моль/дм³ раствора серной кислоты и титруют по п. 1.3.5.2.

При анализе нефтей с содержанием солей до 50 мг/дм³ в течение всего анализа доза добавляемого титранта составляет от 0,03 до 0,05 см³.

Контрольный опыт проводят, как указано выше, применяя дистиллированную воду вместо водной вытяжки.

1.4.5, 1.4.6. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1.5. Обработка результатов

1.5.1. Массовую концентрацию хлористых солей (X_1) в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A}{V_3},$$

где V_1 — объем 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра при потенциометрическом титровании, израсходованный на титрование водной вытяжки, см³;

V_2 — объем 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра при потенциометрическом титровании, израсходованный на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), см³;

V_3 — объем нефти, взятой для анализа, см³;

T — титр 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра при потенциометрическом титровании, в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора;

1000 — коэффициент для пересчета массовой концентрации хлористых солей в 1 дм³ нефти;

A — коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки коэффициента $A = 1$).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.5.2. Массовую долю хлористых солей в нефти в процентах хлористого натрия (X_2) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{B C \rho},$$

где X_1 — массовая концентрация хлористых солей в нефти в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти;

B и C — коэффициенты пересчета кубических дециметров в кубические сантиметры (1000) и граммов в миллиграммы (1000);

ρ — плотность анализируемой нефти, г/см³.

Полученные результаты вычислений титрования каждой водной вытяжки суммируют.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.5.3. За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух определений.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.6. Точность метода

1.6.1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³	Сходимость, мг/дм³
До 10	1,5
Св. 10 до 50	3,0
» 50 » 200	6,0
» 200 » 1000	25,0
» 1000	4 % от среднего значения

1.6, 1.6.1. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ (МЕТОД Б)

2.1. Сущность метода заключается в растворении пробы нефти в органическом растворителе и определении содержания хлористых солей потенциометрическим титрованием.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Аппаратура, реактивы и материалы

При проведении анализа применяют аппаратуру, реактивы и материалы, указанные в п. 1.2. Кроме этого, применяют:

электрод сравнительный каломельный или хлорсеребряный любого типа, пригодный для применения в спиртотолуольной среде, или серебряный электрод с двойным диффузионным слоем;

солевой мост к хлорсеребряному или каломельному электродам;

дифлегматоры по ГОСТ 25336, холодильники типа ХПТ или ХШ по ГОСТ 25336;

калий азотнокислый по ГОСТ 4217, х. ч. или ч. д. а., раствор c (KNO_3) = 1 моль/дм³;

натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч. или ч. д. а., 10 %-ный раствор;

агар;

спирт изопропиловый по ГОСТ 9805, ч. д. а.;

спирт изобутиловый по ГОСТ 6016, ч. д. а.;

бензин легкий прямой перегонки: нефрас — С 50/170 по ГОСТ 8505 или нефрас С2—80/120, С3—80/120 по ТУ 38.401—67—108;

органический растворитель;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х. ч. или ч. д. а., раствор c ($AgNO_3$) = 1,0 моль/дм³, водный раствор и раствор в изопропиловом спирте c ($AgNO_3$) = 0,01 моль/дм³.

Допускается применять импортную посуду и аппаратуру класса точности и реактивы квалификации не ниже предусмотренных стандартом.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Подготовку электродов проводят по п. 1.3.6.

При применении в качестве сравнительного хлорсеребряного или каломельного электрода его соединяют с анализируемым раствором через солевой мост, который готовят следующим образом: 0,7—0,8 г агара нарезают мелкими кусочками и заливают дистиллированной водой на 3 ч. Затем воду сливают и приливают 1 моль/дм³ раствор азотнокислого калия в таком количестве, чтобы получился примерно 4 %-ный раствор агара в азотнокислом калии. Раствор кипятят до образования однородной массы, охлаждают до 60—70 °С, заливают полученным раствором два колена сифона солевого моста, одновременно охлаждая места впайки стеклянных фильтров холодной водой или смесью льда с водой. После охлаждения раствор агара образует гель. Широкое колено моста, куда вставляется хлорсеребряный или каломельный электрод, заливают насыщенным раствором азотнокислого калия. Солевой мост должен перезаряжаться один раз в месяц.

При проведении параллельных определений и в промежутках между титрованиями серебряный и стеклянный электроды хранят в дистиллированной воде, а солевой мост с хлорсеребряным или каломельным электродом — в насыщенном растворе азотнокислого калия.

2.3.2. Проверяют чистоту изопропилового спирта титрованием 50 см³ изопропилового спирта 0,01 моль/дм³ раствором азотнокислого серебра, добавляя по 0,02 см³ титранта в один прием. Это титрование проводят для каждой новой партии спирта. Если на титрование идет 0,04 см³ и более титранта, то изопропиловый спирт очищают. Для этого к 1 дм³ 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 см³ 10 %-ного раствора хлористого натрия, перемешивают, отстаивают до осветления, фильтруют и перегоняют в колбе с дефлегматором, отбирая фракцию с пределами кипения 80 °С — 82,5 °С при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

2.3.3. Для приготовления 1 дм³ органического растворителя к 300 см³ изопропилового спирта приливают 6 см³ концентрированной азотной кислоты и после перемешивания приливают 700 см³ толуола.

При анализе нефтей с массовой концентрацией хлористых солей менее 100 мг/дм³ допускается применять наряду с изопропиловым спиртом изобутиловый в тех же соотношениях.

2.3.4. Приготовление и установка титра 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра в изопропиловом спирте

2.3.4.1. Готовят 1,0 моль/дм³ водный раствор азотнокислого серебра и разбавляют его изопропиловым спиртом до 0,01 моль/дм³. Хранят растворы азотнокислого серебра в темной склянке или склянку обертывают черной бумагой.

Титр 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра устанавливают по хлористому натрию. Для приготовления раствора хлористого натрия 0,25—0,28 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при 600 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Из мерной колбы пипеткой отбирают 1 см³ раствора и переносят его в стаканчик для титрования. Туда же приливают 10 см³ изопропилового спирта, частью его смывая пипетку. Добавляют при перемешивании 50 см³ органического растворителя, приготовленного по п. 2.3.3.

2.3.4.2. Стаканчик с раствором соли обертывают черной бумагой, устанавливают на титровальный стенд, погружают в раствор электроды на глубину не менее 10 мм и включают мешалку. Раствор азотнокислого серебра добавляют сначала по 1—0,5 см³, затем — по 0,1—0,05 см³ и в области скачка потенциала — по 0,02 см³. Таким же образом титруют смесь 10 см³ изопропилового спирта и 50 см³ органического растворителя, добавляя в один прием по 0,02 см³ титранта. Титрование ведут до скачка потенциала.

2.3.4.3. По окончании титрования электроды промывают чистым бензином или смесью бензина и толуола.

Титр 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора (T), вычисляют по формуле, приведенной в п. 1.3.3.

2.3.1.—2.3.4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Пробу анализируемой нефти, отобранную по ГОСТ 2517, готовят по п. 1.4.1, после чего быстро наливают нефть в стаканчик и пипеткой берут пробу нефти для анализа в количестве, указанном в табл. 5.

Таблица 5

Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³	Объем нефти, см³	Масса нефти, г
До 200	5—10	(5,000—10,000)±0,005
Св. 200 до 500	2—5	(2,000—5,000)±0,002
» 500 » 1000	2	2,00±0,002
» 1000	1	1,000±0,002

Примечание. Для малосернистой (массовая доля серы до 0,5 %) и обессоленной (массовая концентрация хлористых солей до 200 мг/см³) нефти берут для анализа 10 см³ нефти.

При анализе эмульгированной или высокосмолистой вязкой нефти пробу отбирают по массе. Для пересчета массы нефти в объем определяют ее плотность в г/см³ по ГОСТ 3900.

Содержание хлористых солей определяют титрованием по скачку потенциала.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.2. Титрование

2.4.2.1. Пробу нефти переносят в стаканчик для титрования, приливают 50 см³ органического растворителя, частью его смывая пипетку. Стаканчик устанавливают на титровальный стенд и отмечают начальное значение потенциала.

При наличии сероводорода в нефти наблюдается более высокое значение начального потенциала (примерно на 200—300 мВ выше, чем для нефти, не содержащей сероводорода).

2.4.2, 2.4.2.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4.2.2. При отсутствии сероводорода титрование ведут по п. 2.3.4.2; объем добавляемого титранта должен быть такой, чтобы изменение потенциала было не более 7—10 мВ. При изменении потенциала более 10 мВ объем добавляемого титранта уменьшается и в области скачка потенциала составляет 0,03—0,05 см³. При анализе нефти с массовой концентрацией солей до 50 мг/дм³ в течение всего испытания объем добавляемого титранта составляет 0,03—0,05 см³. После введения каждой порции титранта в зоне скачка потенциала необходимо подождать, пока потенциал установится, т. е. изменение его будет составлять не более 5 мВ/мин. Если при титровании 5 см³ сернистой нефти скачок потенциала составляет менее 17 мВ при добавлении 0,05 см³ раствора азотнокислого серебра, то для увеличения скачка массу пробы нефти уменьшают до 2 см³. Если и при этом скачок потенциала составляет менее 17 мВ, то содержание хлористых солей в нефти по данному методу не определяется. Уменьшение количества нефти до 2 см³ допускается для нефти с массовой концентрацией солей более 50 мг/дм³. Пример записи титрования см. в приложении.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.4.2.3. При наличии сероводорода титрование вначале ведут очень медленно, приливая каждую каплю титранта лишь после того, как значение потенциала будет оставаться постоянным 2—3 мин. После достижения скачка потенциала, соответствующего эквивалентной точке титрования сероводорода, наблюдается резкое уменьшение изменения потенциала, и далее титрование ведут по п. 2.3.4.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.3. **(Исключен, Изм. № 1).**

2.4.3.1. Титрование до определенного значения потенциала допускается проводить в том случае, если анализируется нефть одного и того же месторождения или смесь нефти неизменяющегося состава.

По кривой или записи потенциометрического титрования определяют значение потенциала, соответствующее максимальному приращению потенциала, которое является конечной точкой титрования для данной массы навески нефти.

2.4.3.2, 2.4.3.3. **(Исключены, Изм. № 2).**

2.4.4. Для контрольного опыта проводят титрование 50 см³ органического растворителя (без нефти) 0,01 моль/дм³ раствором азотнокислого серебра, добавляя в один прием по 0,02 см³ титранта. Титрование ведут до скачка потенциала. Контрольный опыт проводят после приготовления каждой новой партии органического растворителя.

После окончания работы раствор азотнокислого серебра сливают из бюретки.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Массовую концентрацию хлористых солей (X_1) в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти, не содержащей сероводорода, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 — объем 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование хлористых солей, см³;

V_2 — объем 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

V_3 — объем нефти, взятой для титрования, см³;

T — титр 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора;

1000 — коэффициент для пересчета массовой концентрации хлористых солей в 1 дм³ нефти.

2.5.2. Массовую концентрацию хлористых солей (X_2) в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти, содержащей сероводород, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{[V_5 - (V_4 + V_2)] \cdot T \cdot 1000}{V_3},$$

V_2, V_3, T, 1000 — по п. 2.5.1;

где V_4 — объем 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование сероводорода, см³;

V_5 — объем 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование сероводорода и хлористых солей, см³.

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух определений.

2.5.1; 2.5.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

2.5.3. Точность метода

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.5.3.1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, приведенных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³	Сходимость, мг/дм³
До 50	3
Св. 50 до 100	7
» 100 » 200	12
» 200 » 500	27
» 500 » 1000	50
» 1000 » 2000	100
» 2000	6 % значения меньшего результата

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

ПРИМЕР ЗАПИСИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ В НЕФТИ

Объем 0,01 моль/дм³ раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см³	Потенциал, мВ	Разность потенциалов, мВ
0	44	
0,04	54	10
0,08	64	10
0,12	76	12
0,16	88	12
0,20	100	12
0,24	118	18
0,28	150	32
0,32	156	6
0,36	160	4

Эквивалентная точка, соответствующая максимальному скачку потенциала, находится при 150 мВ.

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 04.04.76 № 311

3. **Полностью соответствует СТ СЭВ 2879—81**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 2401—62 и ГОСТ 10097—62**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1027—67	1.2	ГОСТ 5789—78	1.2
ГОСТ 1277—75	1.2, 2.2	ГОСТ 6016—77	2.2
ГОСТ 1770—74	1.2	ГОСТ 8505—80	2.2
ГОСТ 2517—85	1.4.1, 2.4.1	ГОСТ 9147—80	1.2
ГОСТ 2603—79	1.2	ГОСТ 9410—78	1.2
ГОСТ 3118—77	1.2	ГОСТ 9805—84	2.2
ГОСТ 3647—80	1.2	ГОСТ 12026—76	1.2
ГОСТ 3900—85	1.4.1, 2.4.1	ГОСТ 12524—78	1.2
ГОСТ 4204—77	1.2	ГОСТ 14261—77	1.2
ГОСТ 4217—77	2.2	ГОСТ 14710—78	1.2
ГОСТ 4233—77	1.2, 2.2	ГОСТ 18300—87	1.2
ГОСТ 4328—77	1.2	ГОСТ 25336—82	1.2, 2.2
ГОСТ 4461—77	1.2	ГОСТ 29227—91	1.2
ГОСТ 4517—87	1.2	ГОСТ 29251—91	1.2
ГОСТ 4520—78	1.2	ТУ 38.401—67—108—92	2.2

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)**

7. **ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в январе 1983 г., июне 1990 г. (ИУС 5—83, ИУС 9—90)**

Изменение № 3 ГОСТ 21534—76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 54-П от 3.12.2012)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 7364

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: BY, KG, MD, RU, TJ, UZ [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Пункт 1.2. Четвертый — седьмой абзацы изложить в новой редакции:

«цилиндры исполнения 1 или 3, вместимостью 10, 25, 50, 100 и 250 $см^3$, 1-го или 2-го класса точности по ГОСТ 1770;

колбы исполнения 1, 2 или 2а, вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$ 1-го или 2-го класса точности по ГОСТ 1770;

пипетки градуированные, любого типа, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227 или пипетки с одной меткой, любого исполнения, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10, 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 29169;

бюретки типа I или типа II, исполнений 1, 2, 4 или 5, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 5 $см^3$ с наименьшей ценой деления 0,02 $см^3$ и вместимостью 10 $см^3$ с наименьшей ценой деления 0,02 или 0,05 $см^3$ по ГОСТ 29251»;

девятый абзац изложить в новой редакции:

«воронки лабораторные из химически стойкого стекла, диаметром 75 или 100 мм, высотой 110, 140 или 150 мм»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции:

«pH-метр, милливольтметр лабораторный или иной потенциометр с ценой деления шкалы не более 5 мВ или титратор автоматический в комплекте с лопастной мешалкой и бюреткой вместимостью 10 $см^3$ или менее, с наименьшим дозируемым объемом титранта, равным 0,005 $см^3$ с комбинированным серебряным электродом для аргентометрического титрования;

тринадцатый абзац дополнить словами: «или другие подходящие электроды»;

семнадцатый абзац изложить в новой редакции:

«кислоту азотную по ГОСТ 4461, х.ч. или ч.д.а. плотностью при 20 °С не менее 1,40 $г/см^5$ и растворы с (HNO_3) = 5 $моль/дм^3$ и с (HNO_3)= = 0,2 $моль/дм^3$»;

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации – 2014–07–01.

двадцатый абзац дополнить словами: «для приготовления раствора необходимой концентрации возможно использовать стандарт-титр хлорида натрия»;

двадцать восьмой абзац изложить в новой редакции:

«деэмульгаторы, способные разрушить эмульсию нефти с водой, 2%-ные растворы в воде или в толуоле»;

тридцатый абзац дополнить словами: «или такую же товарную фильтровальную бумагу»;

тридцать первый и тридцать второй абзацы изложить в новой редакции:

«бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, проверенную на отсутствие ионов хлора по ГОСТ 12524 или фильтры обеззоленные «красная лента»;

бумагу лакмусовую или бумагу универсальную индикаторную»;

тридцать шестой абзац изложить в новой редакции:

«фарфоровую ступку и пестик любого типа по ГОСТ 9147»;

тридцать восьмой абзац изложить в новой редакции:

«Допускается применять посуду и аппаратуру импортного производства класса точности и реактивы, в том числе стандарт-титры используемых растворов, квалификации не ниже предусмотренных стандартом, допущенные к применению в странах СНГ»;

дополнить абзацами:

«водорода пероксид по ГОСТ 10929, х.ч. или ч.д.а. или водный раствор перекиси водорода медицинской или технической марки А по ГОСТ 177, с массовой долей основного вещества 30 % — 40 % или перекись водорода марок, соответствующих квалификации ос.ч.;

стаканы типа В, исполнения 1, вместимостью 150, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336;

плитки нагревательные лабораторные или нагревательные платформы любого типа;

нефрас С2-80/120».

Пункт 1.3.1 дополнить абзацем:

«0,01 моль/$дм^3$ раствор хлористого натрия возможно приготовить из раствора стандарт-титра концентрации 0,1 моль/$дм^3$, для чего 100 $см^3$ приготовленного 0,1 моль/$дм^3$ раствора хлористого натрия количественно помещают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки».

Пункт 1.3.3. Первый абзац. Заменить значение: «1,67 г» на «(1,67 ± ± 0,01) г»;

заменить слова: «и титруют 0,005 моль/$дм^3$ раствора азотнокислой ртути» на «и титруют приготовленным раствором азотнокислой ртути»;

дополнить словами: «Раствор годен к употреблению через 2 суток. Приготовленный раствор азотнокислой ртути хранят в склянке из темного стекла»;

второй абзац изложить в новой редакции:

«Для установки титра определяют объемы раствора азотнокислой ртути, израсходованные на титрование раствора с хлористым натрием и контрольного (холостого) раствора без добавления хлористого натрия».

Пункт 1.3.4 изложить в новой редакции:

«1.3.4 Приготовление 2%-ного раствора деэмульгатора в воде или в толуоле (2,00 ± 0,01) г деэмульгатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды (для водорастворимых деэмульгаторов), при необходимости нагревают раствор на водяной бане или растворяют в 100 $см^3$ толуола (для маслорастворимых деэмульгаторов). Раствор деэмульгатора готовят за сутки до использования и хранят не более 3 месяцев».

Подпункт 1.3.5.1. Первый абзац изложить в новой редакции, дополнить абзацем (после первого):

«(1,70 ± 0,01) г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра допускается использовать стандарт-титр, из которого готовят 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н.) раствор азотнокислого серебра. Затем 100 $см^3$ раствора отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Растворы азотнокислого серебра хранят в склянках из темного стекла в защищенном от света месте»;

второй абзац изложить в новой редакции, дополнить абзацами (после второго):

«Титр 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,01 моль/$дм^3$ раствору хлористого натрия, приготовленного по 1.3.1. pH-метр включают в электросеть за 30 мин до начала титрования.

При определении титра 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра потенциометрическим титрованием с применением автоматического титратора необходимо следовать инструкциям к прибору и электроду, а также учитывать следующие положения:

- устанавливать медленную или среднюю скорость титрования;
- для титрования контрольной (холостой) пробы минимальный объем дозирования раствора азотнокислого серебра должен составлять не более 0,005 $см^3$, при определении титра и анализе водных вытяжек — не более 0,01 $см^3$;
- рекомендуется режим динамического титрования;
- для стабилизации показаний электрода требуется предварительное перемешивание пробы не менее 1 мин;
- в бюретке, линиях подачи титранта не должно быть пузырьков воздуха, мембрана комбинированного электрода должна находиться под слоем анализируемого раствора, а уровень электролита в электроде быть выше уровня анализируемого раствора.

Для установки титра определяют объемы раствора азотнокислого серебра, расходующиеся при титровании контрольной (холостой) пробы и пробы с добавкой раствора хлористого натрия»;

третий абзац дополнить словами: «или 5 моль/дм^3 азотной кислоты».

Подпункт 1.3.5.2 дополнить абзацами:

«При использовании автоматического титратора для полного погружения электродов при титровании используют большие объемы растворов для основного и контрольного опытов.

Раствор для титрования с добавкой хлористого натрия состоит из 25 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 0,01 моль/дм^3 раствора хлористого натрия, 100 см^3 ацетона. Пробу подкисляют 10 каплями (0,2—0,3 см^3) 5 моль/дм^3 азотной кислоты и титруют.

В контрольном опыте в стаканчик для титрования помещают 30 см^3 дистиллированной воды, 100 см^3 ацетона и добавляют 10 капель 5 моль/дм^3 азотной кислоты и титруют. Контрольный опыт проводят дважды, объем титранта, израсходованный на контрольный опыт (V_1), рассчитывают с точностью до второго десятичного знака как среднеарифметическое двух определений».

Пункт 1.4.1. Первый абзац. Заменить слова: «пипеткой берут пробу» на «цилиндром или пипеткой достаточной вместимости отбирают образец».

Пункт 1.4.2. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Пробу анализируемой нефти количественно переносят в делительную воронку с предварительно заполненным дистиллированной водой коленом. Остаток нефти с внутренних стенок пипетки или цилиндра смывают растворителем (толуолом, ксилолом или нефрасом) в объеме, указанном в таблице 2. Если после промывки толуолом на пипетке или цилиндре заметны капли эмульсии, кристаллики солей, непрозрачные участки, их дополнительно промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды. При этом объем воды, взятый на промывку, должен быть учтен (суммарный объем дистиллированной воды для приготовления одной водной вытяжки должен составлять 150 см^3)»;

третий абзац изложить в новой редакции:

«Если при экстрагировании хлористых солей образуется эмульсия нефти с водой, то перед экстракцией к образцу анализируемой нефти добавляют 5—7 капель 2%-ного раствора деэмульгатора и содержимое воронки перемешивают, покачивая воронку или включив мешалку на низких оборотах на непродолжительное время»;

шестой абзац изложить в новой редакции:

«Для подтверждения полноты извлечения хлористых солей из образца испытуемой нефти готовят последовательно несколько водных вытяжек, при этом экстракцию каждой из них проводят в течение не менее 5 мин. Каждую водную вытяжку анализируют отдельно, как указано в 1.4.3—1.4.6»;

седьмой абзац исключить.

Пункт 1.4.3. Четвертый абзац. Исключить слова: «Затем вытяжку нейтрализуют 5%-ным раствором гидроокиси натрия по лакмусовой бумажке»;

дополнить абзацами:

«Для удаления сероводорода и других растворенных в водной вытяжке сернистых соединений взамен серной кислоты возможно использовать концентрированную перекись водорода. Для этого до кипячения к вытяжке приливают 1 $см^3$ концентрированной перекиси водорода и кипятят в течение 2 мин. Если указанного объема перекиси водорода для полного окисления сернистых соединений недостаточно, что проявляется в помутнении и появлении посторонней окраски раствора, мешающих проведению титрования по 1.4.5, повторяют анализ по 1.4.1 с другой порцией нефти, добавив к водной вытяжке перед кипячением 2 $см^3$ концентрированной перекиси водорода.

Водную вытяжку доводят до нейтральной реакции среды 5%-ным раствором гидроокиси натрия или 5 $моль/дм^3$ раствором азотной кислоты по универсальной индикаторной бумаге».

Пункт 1.4.5. Первый абзац изложить в новой редакции:

«При индикаторном титровании в колбу с подготовленной к титрованию водной вытяжкой приливают 2 $см^3$ 0,2 $моль/дм^3$ раствора азотной кислоты и 10 капель дифенилкарбазида и титруют 0,005 $моль/дм^3$ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин»;

третий абзац дополнить словами: «В случае использования перекиси водорода при подготовке водной вытяжки при проведении контрольного опыта, кроме указанных растворов, в коническую колбу помещают 1 $см^3$ перекиси водорода»;

дополнить абзацем:

«Экстрагирование хлористых солей считается законченным, если на титрование водной вытяжки расходуется раствора азотнокислой ртути столько же, сколько на контрольный опыт, который проводят одновременно».

Пункт 1.4.6 дополнить абзацем:

«Для проведения потенциометрического титрования с применением автоматического титратора, каждую водную вытяжку, подготовленную по 1.4.1—1.4.3, упаривают до объема 30 $см^3$ в стакане для титрования вместимостью 250 $см^3$. Водную вытяжку охлаждают до комнатной температуры, добавляют 100 $см^3$ ацетона, подкисляют 10 каплями 5 $моль/дм^3$ раствора азотной кислоты и титруют 0,01 $моль/дм^3$ азотнокислого серебра в соответствии с инструкцией к титратору. В контрольном опыте взамен водной вытяжки используют дистиллированную воду, упаривая ее со 150 $см^3$ до 30 $см^3$».

Пункт 1.5.2. Последний абзац изложить в новой редакции:

«Результаты вычислений, полученные для каждой вытяжки, суммируют».

Информационные данные. Пункт 5. Таблицу дополнить обозначениями НТД с соответствующими номерами пунктов:

«ГОСТ 177—88, 1.2

ГОСТ 10929—76, 1.2

ГОСТ 29169—91, 1.2».

Стандарт дополнить библиографическими данными:

«УДК 665.61:546.131.06:006.354 МКС 75.040

Ключевые слова: нефть, хлористые соли, титрование индикаторное, дифенилкарбазид, титрование потенциометрическое»

(ИУС № 12 2013 г.)

Изменение № 3 ГОСТ 21534—76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 54-П от 3.12.2012)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 7364

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: BY, KG, MD, RU, TJ, UZ [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Пункт 1.2. Четвертый — седьмой абзацы изложить в новой редакции:

«цилиндры исполнения 1 или 3, вместимостью 10, 25, 50, 100 и 250 $см^3$, 1-го или 2-го класса точности по ГОСТ 1770;

колбы исполнения 1, 2 или 2а, вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$ 1-го или 2-го класса точности по ГОСТ 1770;

пипетки градуированные, любого типа, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227 или пипетки с одной меткой, любого исполнения, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10, 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 29169;

бюретки типа I или типа II, исполнений 1, 2, 4 или 5, 1-го или 2-го класса точности, вместимостью 5 $см^3$ с наименьшей ценой деления 0,02 $см^3$ и вместимостью 10 $см^3$ с наименьшей ценой деления 0,02 или 0,05 $см^3$ по ГОСТ 29251»;

девятый абзац изложить в новой редакции:

«воронки лабораторные из химически стойкого стекла, диаметром 75 или 100 мм, высотой 110, 140 или 150 мм»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции:

«pH-метр, милливольтметр лабораторный или иной потенциометр с ценой деления шкалы не более 5 мВ или титратор автоматический в комплекте с лопастной мешалкой и бюреткой вместимостью 10 $см^3$ или менее, с наименьшим дозируемым объемом титранта, равным 0,005 $см^3$ с комбинированным серебряным электродом для аргентометрического титрования;

тринадцатый абзац дополнить словами: «или другие подходящие электроды»;

семнадцатый абзац изложить в новой редакции:

«кислоту азотную по ГОСТ 4461, х.ч. или ч.д.а. плотностью при 20 °С не менее 1,40 $г/см^5$ и растворы с (HNO_3) = 5 $моль/дм^3$ и с (HNO_3)= = 0,2 $моль/дм^3$»;

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации – 2014–07–01.

двадцатый абзац дополнить словами: «для приготовления раствора необходимой концентрации возможно использовать стандарт-титр хлорида натрия»;

двадцать восьмой абзац изложить в новой редакции:

«деэмульгаторы, способные разрушить эмульсию нефти с водой, 2%-ные растворы в воде или в толуоле»;

тридцатый абзац дополнить словами: «или такую же товарную фильтровальную бумагу»;

тридцать первый и тридцать второй абзацы изложить в новой редакции:

«бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, проверенную на отсутствие ионов хлора по ГОСТ 12524 или фильтры обеззоленные «красная лента»;

бумагу лакмусовую или бумагу универсальную индикаторную»;

тридцать шестой абзац изложить в новой редакции:

«фарфоровую ступку и пестик любого типа по ГОСТ 9147»;

тридцать восьмой абзац изложить в новой редакции:

«Допускается применять посуду и аппаратуру импортного производства класса точности и реактивы, в том числе стандарт-титры используемых растворов, квалификации не ниже предусмотренных стандартом, допущенные к применению в странах СНГ»;

дополнить абзацами:

«водорода пероксид по ГОСТ 10929, х.ч. или ч.д.а. или водный раствор перекиси водорода медицинской или технической марки А по ГОСТ 177, с массовой долей основного вещества 30 % — 40 % или перекись водорода марок, соответствующих квалификации ос.ч.;

стаканы типа В, исполнения 1, вместимостью 150, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336;

плитки нагревательные лабораторные или нагревательные платформы любого типа;

нефрас С2-80/120».

Пункт 1.3.1 дополнить абзацем:

«0,01 моль/$дм^3$ раствор хлористого натрия возможно приготовить из раствора стандарт-титра концентрации 0,1 моль/$дм^3$, для чего 100 $см^3$ приготовленного 0,1 моль/$дм^3$ раствора хлористого натрия количественно помещают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки».

Пункт 1.3.3. Первый абзац. Заменить значение: «1,67 г» на «(1,67 ± ± 0,01) г»;

заменить слова: «и титруют 0,005 моль/$дм^3$ раствора азотнокислой ртути» на «и титруют приготовленным раствором азотнокислой ртути»;

дополнить словами: «Раствор годен к употреблению через 2 суток. Приготовленный раствор азотнокислой ртути хранят в склянке из темного стекла»;

второй абзац изложить в новой редакции:

«Для установки титра определяют объемы раствора азотнокислой ртути, израсходованные на титрование раствора с хлористым натрием и контрольного (холостого) раствора без добавления хлористого натрия».

Пункт 1.3.4 изложить в новой редакции:

«1.3.4 Приготовление 2%-ного раствора деэмульгатора в воде или в толуоле (2,00 ± 0,01) г деэмульгатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды (для водорастворимых деэмульгаторов), при необходимости нагревают раствор на водяной бане или растворяют в 100 $см^3$ толуола (для маслорастворимых деэмульгаторов). Раствор деэмульгатора готовят за сутки до использования и хранят не более 3 месяцев».

Подпункт 1.3.5.1. Первый абзац изложить в новой редакции, дополнить абзацем (после первого):

«(1,70 ± 0,01) г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра допускается использовать стандарт-титр, из которого готовят 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н.) раствор азотнокислого серебра. Затем 100 $см^3$ раствора отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Растворы азотнокислого серебра хранят в склянках из темного стекла в защищенном от света месте»;

второй абзац изложить в новой редакции, дополнить абзацами (после второго):

«Титр 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,01 моль/$дм^3$ раствору хлористого натрия, приготовленного по 1.3.1. pH-метр включают в электросеть за 30 мин до начала титрования.

При определении титра 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра потенциометрическим титрованием с применением автоматического титратора необходимо следовать инструкциям к прибору и электроду, а также учитывать следующие положения:

- устанавливать медленную или среднюю скорость титрования;
- для титрования контрольной (холостой) пробы минимальный объем дозирования раствора азотнокислого серебра должен составлять не более 0,005 $см^3$, при определении титра и анализе водных вытяжек — не более 0,01 $см^3$;
- рекомендуется режим динамического титрования;
- для стабилизации показаний электрода требуется предварительное перемешивание пробы не менее 1 мин;
- в бюретке, линиях подачи титранта не должно быть пузырьков воздуха, мембрана комбинированного электрода должна находиться под слоем анализируемого раствора, а уровень электролита в электроде быть выше уровня анализируемого раствора.

Для установки титра определяют объемы раствора азотнокислого серебра, расходующиеся при титровании контрольной (холостой) пробы и пробы с добавкой раствора хлористого натрия»;

третий абзац дополнить словами: «или 5 моль/дм^3 азотной кислоты».

Подпункт 1.3.5.2 дополнить абзацами:

«При использовании автоматического титратора для полного погружения электродов при титровании используют большие объемы растворов для основного и контрольного опытов.

Раствор для титрования с добавкой хлористого натрия состоит из 25 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 0,01 моль/дм^3 раствора хлористого натрия, 100 см^3 ацетона. Пробу подкисляют 10 каплями (0,2—0,3 см^3) 5 моль/дм^3 азотной кислоты и титруют.

В контрольном опыте в стаканчик для титрования помещают 30 см^3 дистиллированной воды, 100 см^3 ацетона и добавляют 10 капель 5 моль/дм^3 азотной кислоты и титруют. Контрольный опыт проводят дважды, объем титранта, израсходованный на контрольный опыт (V_1), рассчитывают с точностью до второго десятичного знака как среднеарифметическое двух определений».

Пункт 1.4.1. Первый абзац. Заменить слова: «пипеткой берут пробу» на «цилиндром или пипеткой достаточной вместимости отбирают образец».

Пункт 1.4.2. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Пробу анализируемой нефти количественно переносят в делительную воронку с предварительно заполненным дистиллированной водой коленом. Остаток нефти с внутренних стенок пипетки или цилиндра смывают растворителем (толуолом, ксилолом или нефрасом) в объеме, указанном в таблице 2. Если после промывки толуолом на пипетке или цилиндре заметны капли эмульсии, кристаллики солей, непрозрачные участки, их дополнительно промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды. При этом объем воды, взятый на промывку, должен быть учтен (суммарный объем дистиллированной воды для приготовления одной водной вытяжки должен составлять 150 см^3)»;

третий абзац изложить в новой редакции:

«Если при экстрагировании хлористых солей образуется эмульсия нефти с водой, то перед экстракцией к образцу анализируемой нефти добавляют 5—7 капель 2%-ного раствора деэмульгатора и содержимое воронки перемешивают, покачивая воронку или включив мешалку на низких оборотах на непродолжительное время»;

шестой абзац изложить в новой редакции:

«Для подтверждения полноты извлечения хлористых солей из образца испытуемой нефти готовят последовательно несколько водных вытяжек, при этом экстракцию каждой из них проводят в течение не менее 5 мин. Каждую водную вытяжку анализируют отдельно, как указано в 1.4.3—1.4.6»;

седьмой абзац исключить.

Пункт 1.4.3. Четвертый абзац. Исключить слова: «Затем вытяжку нейтрализуют 5%-ным раствором гидроокиси натрия по лакмусовой бумажке»;

дополнить абзацами:

«Для удаления сероводорода и других растворенных в водной вытяжке сернистых соединений взамен серной кислоты возможно использовать концентрированную перекись водорода. Для этого до кипячения к вытяжке приливают 1 $см^3$ концентрированной перекиси водорода и кипятят в течение 2 мин. Если указанного объема перекиси водорода для полного окисления сернистых соединений недостаточно, что проявляется в помутнении и появлении посторонней окраски раствора, мешающих проведению титрования по 1.4.5, повторяют анализ по 1.4.1 с другой порцией нефти, добавив к водной вытяжке перед кипячением 2 $см^3$ концентрированной перекиси водорода.

Водную вытяжку доводят до нейтральной реакции среды 5%-ным раствором гидроокиси натрия или 5 $моль/дм^3$ раствором азотной кислоты по универсальной индикаторной бумаге».

Пункт 1.4.5. Первый абзац изложить в новой редакции:

«При индикаторном титровании в колбу с подготовленной к титрованию водной вытяжкой приливают 2 $см^3$ 0,2 $моль/дм^3$ раствора азотной кислоты и 10 капель дифенилкарбазида и титруют 0,005 $моль/дм^3$ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин»;

третий абзац дополнить словами: «В случае использования перекиси водорода при подготовке водной вытяжки при проведении контрольного опыта, кроме указанных растворов, в коническую колбу помещают 1 $см^3$ перекиси водорода»;

дополнить абзацем:

«Экстрагирование хлористых солей считается законченным, если на титрование водной вытяжки расходуется раствора азотнокислой ртути столько же, сколько на контрольный опыт, который проводят одновременно».

Пункт 1.4.6 дополнить абзацем:

«Для проведения потенциометрического титрования с применением автоматического титратора, каждую водную вытяжку, подготовленную по 1.4.1—1.4.3, упаривают до объема 30 $см^3$ в стакане для титрования вместимостью 250 $см^3$. Водную вытяжку охлаждают до комнатной температуры, добавляют 100 $см^3$ ацетона, подкисляют 10 каплями 5 $моль/дм^3$ раствора азотной кислоты и титруют 0,01 $моль/дм^3$ азотнокислого серебра в соответствии с инструкцией к титратору. В контрольном опыте взамен водной вытяжки используют дистиллированную воду, упаривая ее со 150 $см^3$ до 30 $см^3$».

Пункт 1.5.2. Последний абзац изложить в новой редакции:

«Результаты вычислений, полученные для каждой вытяжки, суммируют».

Информационные данные. Пункт 5. Таблицу дополнить обозначениями НТД с соответствующими номерами пунктов:

«ГОСТ 177—88, 1.2

ГОСТ 10929—76, 1.2

ГОСТ 29169—91, 1.2».

Стандарт дополнить библиографическими данными:

«УДК 665.61:546.131.06:006.354 МКС 75.040

Ключевые слова: нефть, хлористые соли, титрование индикаторное, дифенилкарбазид, титрование потенциометрическое»

(ИУС № 12 2013 г.)

Поправка к ГОСТ 21534—76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 1.2. Восьмой абзац	Колбы Кн-1—250—24/29ТС, Кн-2—250—24/29ТС, Кн-1—500—29/32ТС, Кн-2—500—29/32ТС, Кн-1—500—34/35ТС, по ГОСТ 25336;	Колбы конические, исполнения 1 или 2, вместимостью 250 и 500 $см^3$ по ГОСТ 25336;

(ИУС № 3 2016 г.)