

**Изменение № 1 ГОСТ Р 52247—2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений**

**Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12.12.2006 № 299-ст**

**Дата введения 2007—02—01**

Предисловие. Пункт 3 изложить в новой редакции:

«3. Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM Д 4929—04. При этом дополнительные положения, учитывающие потребности национальной экономики Российской Федерации и особенности российской национальной стандартизации, приведенные в пунктах 1.1, 1.7, 3.2, 3.2.6, 4.3, 8.1 и разделе 2; выделены одиночной вертикальной линией, расположенной справа от текста, в разделах 24—30 и приложении Б — выделены курсивом».

Пункт 1.1. Заменить слово: «два» на «три»;

дополнить абзацем и примечанием:

«В — перегонка, рентгенофлуоресцентное определение.

**Примечание** — Метод В «рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия» является отечественной разработкой и предусматривает использование отечественной аппаратуры».

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.7:

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

Раздел 2 дополнить ссылками:

«ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия

ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

Пункт 3.2. Заменить слово: «два» на «три».

Пункт 3.2.2. Третий абзац. Заменить слова: «для сжигания температурой» на «для сжигания с температурой», «хлориды и оксихлориды» на «хлориды или оксихлориды»;

*(Продолжение см. с. 16)*

пункт дополнить абзацами:

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

При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция:



Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически следующим образом:



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

Пункты 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 исключить.

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.2.6:

«3.2.6 Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В)

В выделенную и подготовленную по 3.1 фракцию нефти вводят внутренний стандарт — раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута  $5000 \text{ млн}^{-1}$ . Непосредственно перед проведением измерения наливают образец в две кюветы, закрывают пленкой и, последовательно помещая кюветы в спектрометр, проводят измерения. Регистрируют результаты измерения, полученные в двух кюветах. Рассчитывают результат единичного испытания как среднеарифметическое значение измерений, полученных последовательно в двух кюветах. Рассчитывают массовую долю хлора, входящего в хлорорганические соединения в нефти как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3:

#### «4.3 Метод В

Для метода В мешающие факторы отсутствуют».

Пункт 8.1 дополнить абзацем:

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

Пункт 14.1. Второй абзац. Заменить значение: 1,5 Вт на 1,6 Вт.

Пункт 17.5. Заменить слова: «7,62 или 15,24 мм» на «76,2 или 152,4 мм».

Пункт 18.4. Примечание. Заменить слова: «массовую долю хлорбензола» на «концентрацию хлора в растворе хлорбензола».

Пункт 21.1.1. Формулу (9) и экспликацию изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 17)

$$K = \frac{B_1}{V_p C_c} - \frac{B}{V_p C_c}, \quad (9)$$

где  $B_1$  — показание по шкале анализатора для стандартного раствора хлорбензола, мкг/г;

$C_c$  — концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола (18.5), мг/дм<sup>3</sup>.

Пункт 21.2. Заменить слова: «хлорорганического соединения» на «хлорорганических соединений».

Раздел 23. Формулы (10) — (13) изложить в новой редакции:

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

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

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

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

Стандарт дополнить разделами — 24—30:

## **«РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ВОЛНОДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ (МЕТОД В)**

### **24 Аппаратура**

24.1 Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр с вакуумированной спектрометрической частью в комплекте с компьютером класса не ниже IBM PC AT 386—586, включая программное обеспечение по проведению количественного анализа

24.2 Весы лабораторные 2-го класса точности.

24.3 Стаканчики для взвешивания любого типа или колбы со шлифом вместимостью не менее 50 см<sup>3</sup>.

24.4 Пипетки вместимостью 5, 10, 20 см<sup>3</sup> 2-го класса.

24.5 Пипетка-дозатор вместимостью 0,1—1,0 см<sup>3</sup>.

24.6 Цилиндр вместимостью 250, 500 см<sup>3</sup>.

24.7 Ультразвуковая баня любого типа.

24.8 Кюветы жидкостные фирмы «Спектрон» вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

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

### **25 Реактивы и материалы**

25.1 Изоктан, х.ч., не содержащий соединений хлора.

25.2 Хлорбензол, стандартные образцы ГСО 3308—85 или ГСО 7142—95.

25.3 Стандартный образец с массовой долей висмута [1], 5000 мг/л висмута (внутренний стандарт).

(Продолжение см. с. 18)

25.4 Пленка полиэтилентерефталатная марки ПЭТ-КЭ толщиной 5 мкм.

25.5 Спирт этиловый ректификованный технический, не содержащий соединений хлора.

25.6 Моющее средство, не содержащее соединений хлора.

*Примечание*— Допускается применять другие реактивы и материалы, не снижающие точность метода, указанную в разделе 30.

## 26 Подготовка аппаратуры

### 26.1 Подготовка спектрометра

26.1.1 Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

26.1.2 Для контроля работы анализатора используют твердотельный контрольный образец КО-GR, поставляемый в комплекте со спектрометром. Контрольный образец КО-GR— керамический диск, содержащий хлор и другие элементы (Mo, Rb, Ge, Cu, Cr, Fe, Ca, S, Si). Контрольный образец КО-GR используют для проверки работоспособности прибора на аналитической линии хлора при включении и в процессе измерения градуировочных и испытываемых образцов. Информация о полученном значении интенсивности сигнала хлора в контрольном образце КО-GR и результате сравнения с интенсивностью аналитической линии хлора предыдущего испытания КО-GR автоматически регистрируется в списке измерений контрольного образца. Допустимым считается изменение интенсивности аналитической линии хлора в образце КО-GR не более чем на 10 %. При превышении указанного значения необходимо убедиться в исправности спектрометра.

26.1.3 В таблице 1 приведены условия измерения содержания хлора в контрольном образце КО-GR, градуировочных и испытываемых образцах.

Таблица 1— Условия проведения измерений массовой доли хлора в контрольном образце КО-GR, градуировочных и испытываемых образцах (рабочие параметры спектрометра: кристалл-анализатор С002; ток 4,0 мА; напряжение 40 кВ)

Элемент и соответствующая ему характеристическая линия в спектре рентгеновской флуоресценции	Длина волны характеристической линии, нм	Экспозиция, с, при испытании	
		образца КО-GR	образца градуировочного или испытываемого
Хлор, Cl Ka	0,4729	30	100
Висмут, Bi Ma	0,5120	—	100
Фон	0,4830	—	50

(Продолжение см. с. 19)

#### 26.2 Подготовка кювет и пипеток

26.2.1 Для очистки кюветы помещают на 5—7 мин в ультразвуковую баню с раствором моющего средства (25.6). После ультразвуковой обработки кюветы промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем высушивают на воздухе.

*Примечание* — Очистка кювет является одним из решающих факторов в обеспечении точности метода, поэтому необходимо точно следовать указаниям по их подготовке к использованию.

26.2.2 Очистка пипеток проводится трехкратной промывкой раствором моющего средства (25.6). После этого пипетку ополаскивают дистиллированной водой и этиловым спиртом и высушивают.

#### 27 Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику в диапазоне массовой доли хлора от 0 до 50 мг<sup>-1</sup> строят с использованием шести градуировочных образцов (ГО-1—ГО-6), приготовленных из шести градуировочных растворов (ГР-1—ГР-6).

##### 27.1 Приготовление градуировочных растворов

27.1.1 Приготовление раствора хлорбензола в изооктане с массовой долей хлора 200 мг<sup>-1</sup>.

Рассчитывают количество хлорбензола с учетом содержания основного вещества, указанного в паспорте ГСО (25.2). Хлорбензол количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Добавляют в колбу 250 см<sup>3</sup> изооктана и тщательно перемешивают. Раствор в колбе доводят до метки изооктаном, закрывают притертой пробкой и снова тщательно перемешивают. Полученный раствор хлорбензола в изооктане содержит 200 мг<sup>-1</sup> хлора.

##### 27.1.2 Приготовление растворов ГР-1—ГР-6

Градуировочные растворы (ГР-1—ГР-6) с массовой долей хлора 0, 2, 5, 10, 20 и 50 мг<sup>-1</sup> готовят весовым способом из раствора хлорбензола в изооктане (27.1.1).

Определяют массу каждого из шести стаканчиков (24.3) с шифрами ГР-1—ГР-6 с точностью 0,001 г. В каждый стаканчик, в соответствии с таблицей 2, при помощи пипеток и пипеток-дозаторов (24.4) вносят раствор, приготовленный по 27.1.1. Затем в стаканчики пипеткой, в соответствии с таблицей 2, но не превышая указанное количество, вносят изооктан, взвешивают, а доведение до требуемой массы изооктана проводят при помощи пипетки-дозатора.

Рассчитывают значение массовой доли хлора, входящего в состав хлорорганического соединения (хлорбензол), в градуировочном растворе  $X_{ГР-1}$  по формуле

(Продолжение см. с. 20)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 52247—2004)

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

где  $m_1$  — масса раствора, приготовленного по 27.1.1, г;  
 $m_2$  — масса изооктана, г.

**Примечание** — Градуировочные растворы хранят в плотно закрытых стаканчиках для взвешивания не более 3 сут в темном прохладном месте.

Таблица 2 — Массовая концентрация градуировочных растворов

Шифр градуировочного раствора	Массовая доля хлора, $\text{млн}^{-1}$	Количество раствора с массовой долей хлора $200 \text{ млн}^{-1}$ , г	Масса изооктана, г
ГР-1	0,0	0,000	25,000
ГР-2	2,0	0,250	24,750
ГР-3	5,0	0,625	24,375
ГР-4	10,0	1,250	23,750
ГР-5	20,0	2,500	22,500
ГР-6	50,0	6,250	18,750

### 27.2 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы представляют собой градуировочные растворы хлорбензола в изооктане (27.1.2) с введенным внутренним стандартом (стандартный образец висмута по 25.3).

Готовят шесть градуировочных образцов с шифрами ГО-1— ГО-6. Для этого в каждый стаканчик, содержащий  $(25 \pm 0,1)$  г одного из градуировочных растворов (ГР-1— ГР-6) добавляют  $(2,50 \pm 0,1)$  г внутреннего стандарта (25.3).

Содержимое стаканчиков тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин. Стаканчики закрывают крышкой.

### 27.3 Построение градуировочной характеристики

#### 27.3.1 Заполнение кювет

Перед заполнением градуировочным образцом с кюветы снимают металлическое кольцо и дважды промывают ее градуировочным образцом, используя для заполнения пипетку или пипетку-дозатор, также дважды промывают градуировочным образцом.

(Продолжение см. с. 21)

Отрезают 5 см полиэтилентерефталатной пленки, не касаясь центральной части ее поверхности. При помощи пипетки или пипетки-дозатора кювету заполняют градуировочным образцом до образования небольшого (не более 1 мм высотой) мениска. Закрывают пробку пленкой и закрепляют пленку на кювете при помощи алюминиевого кольца, добиваясь равномерного натяжения пленки. При неравномерном натяжении пленки или при наличии пузырьков воздуха в кювете пленку снимают, доливают градуировочный образец в кювету и повторно закрывают пробку другим куском пленки. Удаляют остатки градуировочного образца с нижней стороны кюветы фильтровальной бумагой. Заполненную кювету помещают в кюветодержатель, который помещают в пробозагрузочное устройство спектрометра.

#### 27.3.2 Проведение измерений с использованием градуировочных образцов

Измерение массовой доли хлора в каждом из шести градуировочных образцов проводят двукратным последовательным измерением градуировочного образца с использованием двух разных кювет. Заполнение каждой кюветы градуировочным образцом производят непосредственно перед измерением. Каждому образцу присваивают свой шифр— ГО-п-т, где п— номер градуировочного образца, т— номер аликвоты градуировочного образца.

27.3.2.1 Перед измерением градуировочных образцов проводят измерение контрольного образца КО-GR и автоматически регистрируют интенсивность сигнала на аналитической линии хлора.

27.3.2.2 Измерение градуировочных образцов проводят в порядке увеличения в них массовой доли хлора. Градуировочный образец ГО-1 в соответствии с процедурой, изложенной в 27.3.1, вносят в две разные кюветы и получают два образца для измерений, которым присваивают шифры ГО-1-1 и ГО-1-2. Устанавливают в кюветное отделение анализатора кюветодержатель с контрольным образцом КО-GR (24.1.2) и кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1, включают режим измерения. По окончании измерения режим «Измерение» автоматически выключается, после чего вынимают кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1. Результат измерения содержания хлора в образце ГО-1-1 фиксируется на экране монитора автоматически. Затем также проводят измерение образца ГО-1-2.

Изменения градуировочных образцов ГО-2— ГО-6, проводят в полном соответствии с процедурой измерения градуировочного образца ГО-1.

Контрольный образец КО-GR остается в кюветном отделении на протяжении всего эксперимента.

27.3.2.3 По результатам измерений градуировочных образцов в автоматическом режиме строится градуировочная характеристика. Оценка правильности построения градуировочной характеристики проводится в соответствии с приложением Б.

(Продолжение см. с. 22)

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

## **28 Проведение испытаний**

### **28.1 Подготовка пробы**

В испытуемый образец свежееотогнанной и промытой нефти (21.1) массой  $(25,0 \pm 0,1)$  г вводят  $(2,5 \pm 0,01)$  г внутреннего стандарта и тщательно перемешивают чистой стеклянной палочкой.

Заполняют две кюветы в соответствии с 27.3.1.

### **28.2 Испытание**

Испытание образца нефти проводят в соответствии 27.3.2.1. Автоматически регистрируют два результата измерения сигнала хлора, полученные при испытании образца в двух кюветах. Рассчитывают единичный результат испытания  $X$ , мкг/г ( $\text{млн}^{-1}$ ), как среднеарифметическое двух последовательных результатов измерений одного испытуемого образца в двух кюветах.

## **29 Обработка результатов испытаний**

29.1 Массовую долю хлорорганических соединений  $X$ , мкг/г ( $\text{млн}^{-1}$ ), во фракции нефти рассчитывают как среднеарифметическое двух единичных результатов по формуле

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

где  $X_1$  и  $X_2$  — единичные результаты испытаний.

29.2 Массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти рассчитывают умножением содержания их во фракции нефти (29.1) на выход фракции нефти, установленный в соответствии с 11.1 настоящего стандарта.

## **30 Прецизионность**

Прецизионность метода определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Показатели прецизионности метода установлены для содержания хлора во фракции нефти, выкипающей до  $204^\circ\text{C}$ , в диапазоне от 5 до  $50 \text{ млн}^{-1}$ .

*Примечание* — Показатели прецизионности установлены на спектрометре «Спектроскан МАКС GV» (Россия) с использованием стандартного образца висмута только в соответствии с [1].

### **30.1 Повторяемость (сходимость)**

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении ме-

(Продолжение см. с. 23)

тогда испытания, могут превышать  $1,3 \text{ млн}^{-1}$  только в одном случае из двадцати.

### 30.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, могут превышать  $2,0 \text{ млн}^{-1}$  только в одном случае из двадцати».

Стандарт дополнить приложением — Б:

## «ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

### Оценка правильности построения градуировочной характеристики

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

$$X = a + b(C_{\text{Cl}}/C_{\text{Bi}}), \quad (\text{Б.1})$$

где  $X$  — массовая доля хлора,  $\text{млн}^{-1}$ ;

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

$C_{\text{Cl}}$  — скорость счета на линии хлора за вычетом фона (имп/с);

$C_{\text{Bi}}$  — скорость счета на линии висмута за вычетом фона (имп/с).

Б.2 При построении градуировочной характеристики описывающее его уравнение с соответствующими значениями параметров отображается на экране монитора. Построение градуировочной характеристики считается правильным, если среднеквадратическое отклонение  $\sigma$  от параметров линейной зависимости на середине диапазона измеряемых содержаний хлора не превышает  $1,5 \text{ млн}^{-1}$ . Если  $\sigma$  превышает эту величину, то на градуировочной характеристике выявляют точку с максимальным значением невязки, исключают из расчета градуировочный образец, которому соответствует это значение. Взамен исключенного градуировочного образца готовят новый градуировочный раствор по 27.1, а из него — новый градуировочный образец по 27.2.

Проводят измерения этого градуировочного образца согласно 27.3.2.1, обозначая его в списке образцов как ГО-х-3 и ГО-х-4 соответственно, где  $x$  — номер исключенного градуировочного образца. Если значение  $\sigma$  для вновь полученной градуировочной характеристики не превышает  $1,5 \text{ млн}^{-1}$ , то данную градуировочную характеристику используют для испытания проб. Если  $\sigma$  превышает  $1,5 \text{ млн}^{-1}$ , то градуировочную характеристику строят заново с

(Продолжение см. с. 24)

*(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 52247—2004)*

*использованием свежеприготовленных градуировочных образцов во всем диапазоне массовой доли хлора.*

*Б.3 Проверка стабильности градуировочной характеристики*

*Стабильность построения градуировочной характеристики поддерживается в автоматическом режиме программным обеспечением спектрометра».*

*Стандарт дополнить элементом — «Библиография»:*

**«Библиография»**

*[1] CONOSTAN® Стандартный образец висмута (Bi) фирмы Copoco Philips Specialty Products Inc.».*

*Библиографические данные. Ключевые слова дополнить словами: «рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия».*

**(ИУС № 3 2007 г.)**