



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ПАРАФИНЫ НЕФТИНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГОСТ 9437-85

Издание официальное

Цена 5 коп.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

РАЗРАБОТАН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

О. А. Чередниченко, В. Г. Шумовский, Л. В. Галдина, Н. Ф. Ковалева

ВНЕСЕН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

Член Коллегии Б. А. Рябов

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 мая 1985 г. № 1515

ПАРАФИНЫ НЕФТЯНЫЕ

Методы определения ароматических углеводородов

Petroleum paraffins. Methods for determination
of aromatic hydrocarbons

ОКСТУ 0209

ГОСТ
9437-85Взамен
ГОСТ 9437-60 и
ГОСТ 10245-62

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 мая 1985 г. № 1515 срок действия установлен

с 01.07.86
до 01.07.91**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения ароматических углеводородов в парафинах:

А — при содержании ароматических углеводородов от 0,2 до 2,0%.

Метод основан на колориметрировании растворов испытуемого парафина и растворов сравнения ароматических углеводородов в серной кислоте с формалином;

Б — при содержании ароматических углеводородов более 2%.

Метод основан на определении температур взаимного растворения равных объемов анилина и парафина до и после удаления из него ароматических углеводородов.

1. МЕТОД А**1.1. Аппаратура, реактивы и материалы**

Колориметр фотоэлектрический ФЭК-56Н или ФЭК-60, или КФК, КФО, или аналогичной марки.

Ультратермостат типа СЖМЛ или аналогичный.

Рефрактометр типа ИРФ-22 или ИРФ-454, или аналогичный.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий нагрев до температуры не ниже 200 °С и регулирование температуры с погрешностью не более 5 °С.



Весы аналитические типа ВЛР-200, 2-го класса точности, с погрешностью не более 0,0005 г по ГОСТ 24104—82 или аналогичные.

Баня водяная.

Палочка стеклянная.

Аппарат встряхивающий универсальный, типа АВУ-1 или аналогичный с числом колебаний платформы 100—150 в минуту.

Колонка адсорбционная диаметром около 20 мм, высотой около 500 мм или диаметром около 30 мм и высотой 1200—1300 мм.

Стакан В-1—400 или В-1—600 ТС по ГОСТ 25336—82.

Бюrette исполнения 1 или 2, вместимостью 25 см³, 1 или 2-го класса точности, с ценой деления 0,1 по ГОСТ 20292—74.

Воронка лабораторная В-56—80 ХС по ГОСТ 25336—82.

Колбы с притертymi пробками вместимостью 500—1000 см³.

Пипетка исполнения 1, вместимостью 1 или 0,5 см³, 1 или 2-го класса точности по ГОСТ 20292—74.

Пробирка П4—10—14/23 ХС по ГОСТ 25336—82.

Колбы Кн исполнения 1 или 2, вместимостью 50, 250 и 500 см³ по ГОСТ 25336—82.

Цилиндр 1—250 или 3—250 по ГОСТ 1770—74.

Воронка ВФ-1—20 ПОР 100 или ВФ-1—32 ПОР 100 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Воронка ВД исполнения 1 или 3, вместимостью 100 или 250 см³ по ГОСТ 25336—82.

Эксикатор 1 или 2 по ГОСТ 25336—82.

Силикагель технический марки АКГ по ГОСТ 3956—76 с размером зерен 0,2—0,5 мм.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

Цетан эталонный по ГОСТ 12525—67.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77.

Олеум ч. д. а.

Кальций хлористый плавленый по ГОСТ 450—77 или ГОСТ 4460—77 или натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, или натрия сульфат по ГОСТ 6318—74.

Формалин технический по ГОСТ 1625—75 или аналогичной марки с массовой долей формальдегида не менее 36,5%.

1.2. Подготовка к испытанию

1.2.1. Осушка парафина

Парафин расплавляют (при необходимости) и встряхивают в течение 15 мин со свежепрокаленным хлористым кальцием (0,1 г хлористого кальция на 1 кг парафина), после чего фильтруют через слой такого же количества осушителя на бумажном фильтре. Температуру твердых парафинов поддерживают на 10—15 °С выше температуры плавления нагреванием в ультратермостате.

1.2.2. Получение концентрата ароматических углеводородов

Концентрат ароматических углеводородов выделяют из парафинов, подлежащих испытанию, предварительно осущеных в соответствии с п. 1.2.1.

Силикагель сушат в течение 5—6 ч при температуре 200—220 °С в сушильном шкафу, затем охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием до комнатной температуры.

Адсорбционную колонку заполняют высушенным силикагелем, уплотняя постукиванием палочкой по колонке со всех сторон, пока не прекратится усадка адсорбента. Верхнюю часть колонки высотою 50—60 мм оставляют незаполненной.

Колонку с силикагелем укрепляют в вертикальном положении, над ней устанавливают делительную воронку с парафином, размещая сливную трубку воронки на высоте 30—40 мм от поверхности силикагеля.

Парафин выливают из воронки на силикагель по каплям и пропускают через слой силикагеля со скоростью 2—3 см³/мин. Высота слоя парафина над поверхностью силикагеля должна быть 10—20 мм. Скорость пропускания парафина регулируют с помощью крана делительной воронки.

Выходящий из колонки парафин проверяют на присутствие ароматических углеводородов по реакции со смесью серной кислоты и формалина. В пробирку наливают 1 см³ серной кислоты, добавляют одну каплю формалина и одну каплю парафина. Смесь периодически взбалтывают в течение 10 мин. При появлении окраски пропускание парафина прекращают, удаляют избыток его над поверхностью силикагеля с помощью пипетки, после чего вытесняют концентрат ароматических углеводородов, пропуская через колонку этиловый спирт. Раствор концентрата ароматических углеводородов собирают в отдельную колбу. Пропускают спирт до тех пор, пока коэффициент преломления раствора, выходящего из колонки, не будет равен коэффициенту преломления спирта. Расход спирта 2,0—2,5 см³ на 1 г силикагеля.

Из раствора концентрата ароматических углеводородов отгоняют этиловый спирт на водяной бане, остаток доводят до постоянной массы при температуре 80—85 °С в сушильном шкафу.

В полученном концентрате определяют массовую долю ароматических углеводородов по методу Б. Допускается при определении анилиновых точек в качестве деароматизированного концентрата использовать парафин, полученный на выходе адсорбционной колонки и имеющий отрицательную реакцию со смесью серной кислоты и формалина.

Массовая доля ароматических углеводородов в концентрате должна быть не менее 4,0 %. При меньшей массовой доле концентрат дополнительно пропускают через адсорбционную колонку.

При выделении концентрата ароматических углеводородов из твердого парафина и жидких парафинов утяжеленного фракционного состава (фракция 260—350 °С и выше) адсорбционную колонку и делительную воронку снабжают обогревательным устройством, обеспечивающим температуру в колонке во время адсорбции на 20 °С выше температуры плавления парафина. В качестве обогревательного устройства может быть использована рубашка с теплоносителем, циркулирующим через ультратермостат.

1.2.3. Подготовка цетана

В пробирку наливают 1 см³ серной кислоты, добавляют одну каплю формалина и одну каплю цетана. Смесь периодически взбалтывают в течение 10 мин. При появлении незначительной окраски цетан чистят серной кислотой, укрепленной олеумом до массовой доли свободного серного ангидрида 1—2 %, и снова проверяют на отсутствие окраски в смеси с серной кислотой и формалином. Массовую долю свободного серного ангидрида определяют по ГОСТ 2184—77. Очистку цетана проводят аналогично деароматизации парафина (пп. 2.2.3 и 2.2.4).

Допускается взамен цетана использовать деароматизированный парафин, полученный по п. 1.2.2 на выходе адсорбционной колонки.

1.2.4. Приготовление смесей ароматических углеводородов в цетане

Определяют массу колб с притертymi пробками с погрешностью не более 0,0005 г и вводят в них с той же погрешностью по 15—25 г цетана, подготовленного по п. 1.2.3.

В колбы с цетаном добавляют концентрат ароматических углеводородов для получения смесей, содержащих 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 % ароматических углеводородов (по массе). Смеси могут сохраняться в течение одного года.

1.2.5. Приготовление раствора формалина в серной кислоте

Серную кислоту смешивают с формалином в соотношении 99,5 : 0,5 (по массе). Раствор хранят в склянке с притертой пробкой. При появлении окраски раствор считается непригодным к применению.

1.2.6. Приготовление градуировочных растворов ароматических углеводородов в серной кислоте с формалином

В семь пробирок наливают из бюретки по 3 см³ приготовленного по п. 1.2.5 раствора формалина в серной кислоте. Затем в пробирки вводят одной и той же пипеткой, предварительно каждый раз промытой и высущенной, по одной капле приготовленных по п. 1.2.4 смесей ароматических углеводородов в цетане: в первую пробирку смесь с массовой долей 0,2 % ароматических углеводородов, во вторую — с массовой долей 0,4 % и т. д. Пробирки закрывают пробками и в течение 1 ч периодически встряхивают так, чтобы жидкость не прикасалась к пробке. Эту операцию мож-

но выполнять с применением универсального встряхивающего аппарата.

1.2.7. Определение оптической плотности градуировочных растворов

Оптическую плотность градуировочных растворов ароматических углеводородов в серной кислоте с формалином определяют в соответствии с инструкцией к используемому фотоэлектрическому колориметру. При этом используют кюветы с толщиной слоя 3 или 5 мм и светофильтром, максимум пропускания которого соответствует длине волны (490 ± 10) нм.

Измеряют оптическую плотность градуировочного раствора несколько раз до получения совпадающих показаний прибора, полученное значение округляют до 0,01.

При наличии окрашенных хлопьев градуировочный раствор (раствор испытуемого парафина в серной кислоте с формалином) перед измерением оптической плотности фильтруют через чистую сухую фильтрующую воронку или выдерживают в кювете в течение 15 мин.

Проводят по два последовательных определения оптической плотности градуировочных растворов для каждой концентрации ароматических углеводородов.

За результат определения оптической плотности градуировочного раствора принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений, отличающихся не более чем на 0,02.

Во время работы прибора кюветы с растворами должны быть закрыты покровными стеклами.

1.2.8. Построение градуировочного графика

Строят градуировочный график, откладывая по оси ординат полученную оптическую плотность градуировочных растворов, по оси абсцисс — соответствующие им концентрации ароматических углеводородов.

Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 3 мес.

1.3. Проведение испытания

1.3.1. В пробирку наливают 3 см³ раствора формалина в серной кислоте, приготовленного по п. 1.2.5, и вводят пипеткой 1 каплю парафина, подготовленного по п.1.2.1. Пипетка должна применяться только та, с помощью которой готовили градуировочные растворы. Пробирку в течение 1 ч периодически встряхивают так, чтобы жидкость не прикасалась к пробке.

При испытании твердых парафинов пробирку со смесью парафина, серной кислоты и формалина выдерживают при периодическом встряхивании в ультратермостате при температуре на 5 °С выше температуры плавления парафина. В этих же условиях вы-

держивают пробирку с раствором формалина в серной кислоте, который используют в качестве раствора сравнения. Перед измерением оптической плотности пробирки с растворами охлаждают до комнатной температуры.

1.3.2. Измеряют оптическую плотность раствора испытуемого парафина в серной кислоте с формалином так же, как описано в п. 1.2.7. При испытании твердых парафинов перед заполнением кюветы затвердевший слой парафина в пробирке сдвигают чистой стеклянной палочкой.

1.3.3. По полученной оптической плотности на калибровочном графике находят соответствующую ей массовую долю ароматических углеводородов в парафине.

1.3.4. Проводят два последовательных определения массовой доли ароматических углеводородов в парафине.

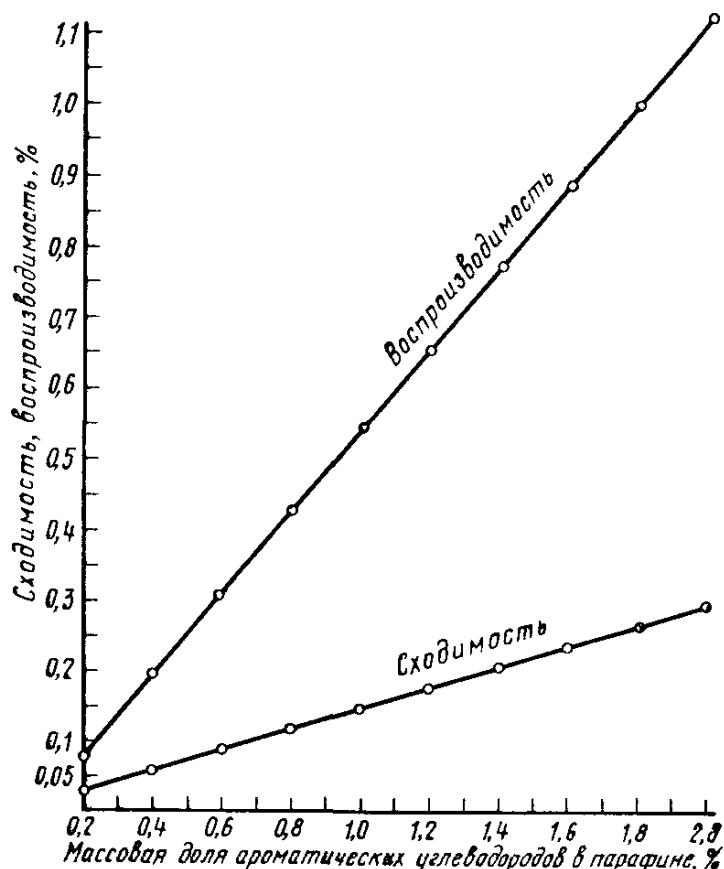
За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

Результат испытания округляют до 0,01.

1.4. Точность метода испытаний

1.4.1. Сходимость метода

Два результата испытания, полученные одним лаборантом на одних и тех же аппаратуре и пробе продукта, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения сходимости для большего результата, приведенного на чертеже.



1.4.2. Воспроизводимость метода

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях на одной и той же пробе продукта, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения воспроизводимости для большего результата, приведенного на чертеже.

2. МЕТОД Б

2.1. Аппаратура, реактивы и материалы

Аппарат, состоящий из пробирки диаметром (25 ± 1) мм и длиной (150 ± 3) мм, помещенной в пробирку-муфту и закрепленной с помощью корковой пробки. Диаметр пробирки-муфты (40 ± 2) мм, длина (150 ± 3) мм. Внутренняя пробирка снабжена термометром типа 4-Б3 по ГОСТ 215—73 или типов ТИН5 или ТИН7 по ГОСТ 400—80, а также стеклянной или алюминиевой мешалкой. Термометр и мешалка закрепляются с помощью корковой пробки.

Баня глицериновая из стекла вместимостью 750 см^3 с мешалкой.

Воронка ВД1—100 и ВД1—500 или ВД-3—100, ВД-3—500 по ГОСТ 25336—82.

Воронка В-75—110ХС по ГОСТ 25336—82.
Бюretка исполнения 1 или 2,1 или 2-го класса точности, с ценой деления 0,1, вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336—82.

Пипетка исполнения 6 или 7, 1 или 2-го класса точности, вместимостью 5 или 10 см^3 по ГОСТ 20292—74.

Стакан Н-1—20 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Ультратермостат типа СЖИЛ или аналогичный.

Аппарат Жукова по ГОСТ 4255—75.

Термометр от 0 до 350°C , с погрешностью не более 1°C .

Анилин технический, высшего сорта по ГОСТ 313—77 или ГОСТ 5819—78, или ГОСТ 5243—77.

Кислота серная, х. ч., по ГОСТ 4204—77.

Олеум, ч. д. а.

Гептан эталонный нормальный по ГОСТ 25828—83.

Силикагель технический по ГОСТ 3956—76, марки АСКГ.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77 или натрия сульфат по ГОСТ 6318—77, или кальций хлористый плавленый по ГОСТ 450—77 или ГОСТ 4460—77.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328—77 или гидроокись калия по ГОСТ 9285—78 или ГОСТ 24363—80.

Глицерин по ГОСТ 6823—77 или ГОСТ 6824—76.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026—76.

Вата стеклянная.

2.2. Подготовка к испытанию

2.2.1. Парафин массой около 20 г осушивают аналогично описанию по п. 1.2.1.

2.2.2. Серную кислоту укрепляют олеумом до массовой доли свободного серного ангидрида 1—2 %. Массовую долю свободного серного ангидрида определяют по ГОСТ 2184—77.

2.2.3. Осущенный парафин деароматизируют. В делительной воронке смешивают его в соотношении 1:3 с укрепленной олеумом серной кислотой и встряхивают в течение 30 мин. Если при этом образуется эмульсия, которая плохо расслаивается, количество парафина и кислоты необходимо увеличить до 100 и 300 см³ соответственно.

После отстаивания в течение 1 ч отделяют слой отработанной серной кислоты и проверяют парафин на отсутствие ароматических углеводородов с помощью качественной реакции в соответствии с п. 1.2.3.

При наличии окрашивания парафин повторно деароматизируют.

2.2.4. Для полного удаления кислоты деароматизированный парафин пропускают через силикагель, насыпанный в сливную трубку лабораторной воронки над слоем стеклянной ваты. Силикагель предварительно высушивают при температуре 200 °С в течение 5—6 ч и берут из расчета 1:10 (по массе) на парафин.

2.2.5. Анилин сушат в течение 24 ч над твердой гидроокисью натрия или калия и затем перегоняют с отбором фракции, выкипающей в интервале температур 183—184 °С. В отобранной фракции определяют температуру кристаллизации на аппарате Жукова по ГОСТ 18995.5—73. Если температура кристаллизации анилина не будет ниже минус 6,4 °С, анилин повторно перегоняют с отбором той же фракции.

Допускается также перегонять осущенный анилин, отбрасывая первые и последние 10% отгона, и проверять чистоту анилина по показателю анилиновой точки эталонного *n*-гептана. Анилиновая точка эталонного *n*-гептана по ГОСТ 12329—77 должна быть (69,3±0,2) °С. При отклонении анилиновой точки анилин повторно перегоняют, отбрасывая первые и последние 10% отгона. Хранят анилин в темной герметичной склянке.

2.3. Проведение испытания

2.3.1. Анилиновую точку определяют в парафине до и после деароматизации.

Для определения анилиновой точки во внутреннюю пробирку аппарата наливают 3 см³ парафина и 3 см³ анилина, подготовленного по п. 2.2.5, закрывают пробирку пробкой с термометром и мешалкой и помещают аппарат в глицериновую баню. Ртутный шарик термометра должен находиться на линии раздела слоев анилина и парафина.

2.3.2. Нагревают баню при перемешивании глицерина мешалкой. За 3—4 °С до предполагаемой анилиновой точки скорость нагрева устанавливают 2 °С в мин.

Смесь анилина с парафином в пробирке интенсивно перемешивают. После того, как раствор в пробирке станет совершенно однородным и прозрачным, нагрев бани прекращают и, продолжая перемешивать раствор, наблюдают за появлением в нем мути. Для ускорения анализа аппарат можно перенести в другую баню с температурой на 3—4 °С ниже предполагаемой анилиновой точки.

В момент появления равномерной мути, скрывающей ртутный шарик термометра, температуру отмечают с погрешностью до 0,1 °С и принимают как анилиновую точку парафина. Определение анилиновой точки повторяют в соответствии с п. 2.3.2 до получения двух совпадающих результатов. Определение анилиновых точек парафина до и после деароматизации необходимо выполнить с применением одного и того же аппарата в течение одного и того же дня.

2.3.3. Проводят два последовательных определения массовой доли ароматических углеводородов в парафине.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю ароматических углеводородов в парафине (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = K_{cp} (T_1 - T_2),$$

где T_1 — анилиновая точка парафина после деароматизации;

T_2 — анилиновая точка парафина до деароматизации;

K_{cp} — средний анилиновый коэффициент, полученный из анилиновых коэффициентов K для пятидесятиградусных фракций (таблица).

2.4.2. Для определения K_{cp} определяют фракционный состав испытуемого парафина по ГОСТ 10120—71 для твердых парафинов или по ГОСТ 2177—82 для жидких парафинов с отбором пятидесятиградусных фракций.

Пример расчета массовой доли ароматических углеводородов в парафине приведен в справочном приложении.

2.5. Точность метода испытаний

2.5.1. Сходимость метода

Два результата испытания, полученные последовательно одним лаборантом на одних и тех же аппаратуре и пробе продукта, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0,5%.

$T_1 - T_2$	Анилиновые коэффициенты, K , для фракций парафина, $^{\circ}\text{C}$							
	150— 200	200— 250	250— 300	300— 350	350— 400	400— 450	450— 500	500— 550
1	1,60	1,78	1,97	2,14	2,31	2,45	2,58	2,71
2	1,58	1,76	1,94	2,10	2,26	2,40	2,52	2,64
4	1,56	1,74	1,91	2,06	2,21	2,35	2,46	2,57
6	1,54	1,72	1,88	2,03	2,17	2,30	2,40	2,50
8	1,52	1,70	1,85	1,99	2,12	2,25	2,35	2,44
10	1,50	1,68	1,82	1,95	2,08	2,20	2,30	2,39
12	1,49	1,66	1,79	1,92	2,04	2,16	2,26	2,34
14	1,48	1,64	1,76	1,88	2,00	2,11	2,22	2,28
16	1,47	1,62	1,74	1,85	1,96	2,07	2,18	2,23
18	1,46	1,60	1,71	1,82	1,93	2,03	2,13	2,18
20	1,45	1,57	1,68	1,79	1,90	2,00	2,08	2,13
22	1,44	1,55	1,66	1,77	1,87	1,96	2,04	2,08
24	1,43	1,54	1,64	1,74	1,84	1,92	2,00	2,03
26	1,42	1,52	1,62	1,71	1,80	1,88	1,96	1,98
28	1,41	1,51	1,60	1,68	1,76	1,84	1,92	1,94
30	1,40	1,49	1,58	1,66	1,73	1,80	1,87	1,90
32	1,39	1,48	1,56	1,64	1,71	1,77	1,84	1,86
34	1,38	1,46	1,54	1,62	1,68	1,74	1,80	1,82
36	1,37	1,45	1,52	1,59	1,65	1,71	1,76	1,78
38	1,36	1,43	1,50	1,57	1,62	1,67	1,72	1,74
40	1,35	1,42	1,48	1,54	1,59	1,64	1,68	1,70
42	1,34	1,40	1,46	1,51	1,56	1,61	1,64	1,66
44	1,33	1,39	1,44	1,49	1,53	1,57	1,60	1,62
46	1,32	1,37	1,42	1,46	1,50	1,53	1,56	1,58
48	1,31	1,35	1,39	1,43	1,47	1,50	1,52	1,54
50	1,30	1,34	1,37	1,40	1,43	1,46	1,48	1,50
70	1,15	1,14	—	—	—	—	—	—

2.5.2. Воспроизводимость метода

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях на одной и той же пробе продукта, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 1,5 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Справочное

ПРИМЕР**расчета массовой доли ароматических углеводородов в парафинае**

Анилиновая точка парафина до деароматизации $88,8^{\circ}\text{C}$, после деароматизации $94,3^{\circ}\text{C}$.

$$T_1 - T_2 = 94,3 - 88,8 = 5,5^{\circ}\text{C}.$$

Фракционный состав парафина		Анилиновый коэффициент K	Анилиновый коэффициент с учетом процента отгона фракций
Пределы кипения, $^{\circ}\text{C}$	% отгона		
200—250	25	1,73	$\frac{1,73 \cdot 25}{100} = 0,42$
250—300	50	1,89	$\frac{1,89 \cdot 50}{100} = 0,94$
300—350	25	2,04	$\frac{2,04 \cdot 25}{100} = 0,51$

$$K_{cp} = 0,42 + 0,94 + 0,51 = 1,87.$$

$$X = K_{cp} (T_1 - T_2) = 1,87 (94,3 - 88,8) = 10,4\%.$$

Редактор *Р. С. Федорова*

Технический редактор *М. И. Максимова*

Корректор *А. В. Прокофьев*

Сдано в наб. 13.06.85 Подп. в печ. 16.08.85 1,0 усл. п. л. 1,0 усл. кр.-отт. 0,71 уч.-изд. л.
Тир. 10 000 Цена 5 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 6
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 739