

## Б. НЕФТЯНЫЕ ПРОДУКТЫ

Группа Б19

Изменение № 5 ГОСТ 17323—71 Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 06.08.90 № 372

Дата введения 01.01.91

Под наименованием стандарта проставить код ОКСТУ 0209

Вводную часть изложить в новой редакции «Настоящий стандарт устанавливает два метода (А и Б) определения массовой доли меркаптановой серы в топливе для двигателей»

Раздел 1 Наименование изложить в новой редакции, дополнить абзацем:

### «1. Метод А

Настоящий метод предназначен для определения массовой доли меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием азотокислым аммиакатом серебра в топливах для реактивных двигателей, дизельных и бензинах»

Пункт 11 изложить в новой редакции

#### «11 Аппаратура, реактивы и материалы

Универсальный иономер типа ЭВ-74, или pH-милливольтметр, или вольтметр, имеющий входное сопротивление не менее  $10^{12}$  Ом и цену деления не более 5 мВ с диапазоном измерения не менее 600 мВ.

Электроды хлорсеребряные марок ЭВЛ-1М1, ЭВЛ 1М3, сульфидсеребряные, приготовленные по п 21, или промышленные ЭСС-01, сурьмяные типа ЭСТ-1.

Стенд титровальный, включающий штатив с подставкой, стакан стеклянный для титрования по ГОСТ 25336—82 В-1—150 или В-2—150 ТС с крышкой из органического стекла с отверстиями для электродов и бюретки

Стакан стеклянный В-1—50 ТХС или В-1—50 ТС по ГОСТ 25336—82

Мешалка стеклянная однолопастная с электромотором на  $400\text{--}1000\text{ мин}^{-1}$  или мешалка магнитная типа ММ-2 или ММЗм

Колбы 2—100—2, 2—250—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770—74

Цилиндры 1—25 или 3—25 и 1—50 или 3—50 по ГОСТ 1770—74

Бюретки 6—2—1, 6—2—2, 6—2—5, 7—2—10 по ГОСТ 20292—74.

Пипетки 1 или 2-го исполнения, 1 или 2 го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292—74

Воронки стеклянные типа В любого диаметра, высотой 80—140 мм по ГОСТ 25336—82.

Воронки Вд 1—100 ХС и Вд—1—250 ХС по ГОСТ 25336—82

Стаканчик для взвешивания типа СН по ГОСТ 25336—82

Палочки стеклянные

Серебро азотокислое по ГОСТ 1277—75, ч д а, 0,1 моль/дм<sup>3</sup>

Натрий уксуснокислый 3-водный, ч д а по ГОСТ 199—78

Натрий сернистый 9 водный по ГОСТ 2053—77, ч д а, 3% ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х ч или ч д а

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—87 (очищенный гидроокисью натрия)

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77 или метанол-яд технический по ГОСТ 2222—78 (очищенный гидроокисью натрия и насыщенный перед употреблением уксуснокислым натрием)

Для очистки этилового спирта и метанола-яда к 1000 см<sup>3</sup> спирта прибавляют 5 г гидроокиси натрия и после 12—16 ч отстоя спирт декантируют и перегоняют с дефлэгмататором

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 20% ный водный раствор,

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, х ч или ч д а

(Продолжение см. с. 48)

Толуол по ГОСТ 5789—78.

Растворитель, для приготовления которого 2,7 г тригидрата уксуснокислого натрия ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) или 1,6 г безводного уксуснокислого натрия ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) в 20 см<sup>3</sup> воды, не содержащей кислорода, растворяют в 600 см<sup>3</sup> 96%-ного этилового спирта и к полученному раствору приливают 400 см<sup>3</sup> толуола.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, х. ч. или ч. д. а., насыщенный раствор.

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456—75, подкисленный водный раствор, готовят следующим образом: 150 г сернокислого кадмия растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, 20%-ный водный раствор.

Кадмий хлористый по ГОСТ 4330—76, подкисленный водный раствор; готовят аналогично сернокислому кадмию, но подкисляют раствором соляной кислоты.

Вода дистиллированная рН=5,4—6,6.

Проволока серебряная диаметром 0,5—2,0 мм марки Ср. 999,9 или Ср. 999 по ГОСТ 7222—75.

Микропорошок шлифовальный зернистостью М10—14 по ГОСТ 3647—80.

Шкурка шлифовальная зернистостью 16—10 по ГОСТ 6456—82 и т. п. по ГОСТ 5009—82.

Ткань шерстяная типа «сукно».

Весы лабораторные общего назначения с пределами взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104—88.

Допускается применять импортную посуду, аппаратуру и реактивы по классу точности и квалификации не ниже предусмотренных стандартом».

Пункт 21 Четвертый абзац после слова «метанола-яда» дополнить словами: «или этилового спирта»;

пятый абзац дополнить словами: «Сульфидсеребряный электрод ЭСС-01 подготавливают и хранят в соответствии с паспортом».

Пункт 22. Исключить слово «потенциометра».

Пункт 23 6 Второй абзац изложить в новой редакции: «Титр 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотнокислого аммиаката серебра проверяют один раз в месяц и записывают с точностью до шестого десятичного знака».

Пункт 3.1 изложить в новой редакции «3 1. В стакан для титрования отбирают в соответствии с табл. 1 испытуемое топливо с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г. Объем пересчитывают на массу, определив плотность топлива по ГОСТ 3900—85».

Пункт 3.4. Заменить слова: «Начальное значение потенциала сульфидсеребряного электрода минус 400 мВ и выше (в сторону уменьшения абсолютного значения потенциала), а сурьмяного минус 500 мВ и выше указывает на отсутствие сероводорода» на «Начальное значение потенциала выше минус 400 мВ при применении сульфидсеребряного электрода и выше минус 500 мВ при применении сурьмяного электрода указывает на наличие меркаптановой серы и отсутствие сероводородной серы»; «Начальное значение потенциала сульфидсеребряного электрода минус 400 мВ и ниже (в сторону увеличения абсолютного значения потенциала), а сурьмяного минус 500 мВ и ниже указывает на наличие в топливе элементарной или сероводородной серы» на «Начальное значение потенциала ниже минус 400 мВ при применении сульфидсеребряного электрода и ниже минус 500 мВ — сурьмяного электрода указывает на наличие в топливе элементарной или сероводородной серы»;

примечание. Второй абзац. Заменить слово «вливают» на «сливают».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.7: «3.7. Объем раствора азотнокислого аммиаката серебра, эквивалентный количеству активной серы, определяют по скачку потенциала при использовании сульфидсеребряного электрода, а при использовании сурьмяного электрода при определении меркаптановой серы — по началу смещения потенциала в область положительных значений, при совмест-

(Продолжение см. с. 49)

ном определении сероводородной и меркаптановой серы — по скачку потенциала»

Пункт 4.3 изложит в новой редакции: «4.3. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений».

Раздел 5 дополнить пунктом — 5.1а:

«5.1а. При массовой доле меркаптановой серы 0,01 % и более допускаемое расхождение должно составлять 0,0010 % (по массе)».

Стандарт дополнить методом — Б:

«6. Метод Б

Настоящий метод предназначен для определения массовой доли меркаптановой серы в пределах 0,0003—0,01 % потенциометрическим титрованием азотнокислым серебром в топливе для реактивных двигателей.

На определение не оказывают влияние такие органические соединения, как сульфиды, дисульфиды и тиофен, а также элементарная сера в количестве менее 0,0005 % (по массе).

Метод Б применяется при наличии разногласий в оценке массовой доли меркаптановой серы топлива для реактивных двигателей.

6.1 Аппаратура, реактивы и материалы

Прибор измерительный (п. 1.1).

Электроды: стеклянный лабораторный типа ЭСЛ-43—07 или ЭСЛ-63—07 и сульфидсеребряный, приготовленный по п. 6.2.1.

Стакан для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336—82.

Цилиндры вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292—74.

Натрий сернистый 9-водный по ГОСТ 2053—77, раствор с массовой долей 1 %, приготовленный по п. 6.2.6.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, плотностью 1,40—1,42 кг/см<sup>3</sup>.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, ч. д. а., 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртовый раствор (62.4) и 0,01 моль/дм<sup>3</sup> спиртовый раствор (п. 6.2.5).

Спирт изопропиловый по ГОСТ 9805—84, пропущенный через колонку с активированной окисью алюминия с целью удаления перекисей, наличие неудаленных перекисей приводит к заниженным результатам.

Натрий уксуснокислый 3-водный (п. 1.1).

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Калий йодистый 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор (п. 6.2.3).

Кадмий сернокислый (п. 1.1).

Растворитель для титрования, приготовленный по п. 6.2.7.

6.2 Подготовка к испытанию

6.2.1. Приготовление сульфидсеребряного электрода

Электрод должен быть изготовлен из серебряной проволоки диаметром 2 мм и более и смонтированы в изолированном поддерживающем устройстве.

Каждый день перед использованием готовят свежее покрытие на электроде из сульфида серебра: электрод полируют наждачной тканью или бумагой со средней зернистостью 18 мкм до появления чистой серебряной поверхности. Электрод ставят в рабочее положение и погружают в 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования, содержащего 8 см<sup>3</sup> раствора сернистого натрия с массовой долей 1 %. Из бюретки при перемешивании медленно добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра в течение 10—15 мин. Вынимают электрод из раствора, промывают водой и протирают мягкой чистой тряпкой. В промежутках между титрованиями электроды опускают не менее чем на 5 мин в 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования, содержащего 0,5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра.

6.2.2 Стеклянный электрод хранят погруженным в воду. Перед эксплуатацией индикаторный шарик электрода вымачивают в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе соляной кислоты в течение 24 ч.

6.2.3 Приготовление 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодистого калия

Растворяют в воде (17,0±0,01) г йодистого калия и доводят водой в мерной колбе на 1 дм<sup>3</sup> до метки. Вычисляют концентрацию

6.2.4. Приготовление и проверка концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора азотнокислого серебра

Растворяют (17,0±0,01) г азотнокислого серебра в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и разбавляют в мерной колбе на 1 дм<sup>3</sup> до метки изопропиловым спиртом, предварительно очищенным. Раствор хранят в темной бутыли и каждую неделю проверяют концентрацию.

Для проверки концентрации в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 6 капель концентрированной азотной кислоты и кипятят в течение 5 мин для удаления окислов азота. Охлаждают, добавляют пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия и титруют раствором азотнокислого серебра, выбирая конечную точку на изгибе по кривой титрования.

6.2.5. Приготовление 0,01 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора азотнокислого серебра

Раствор готовят ежедневно, разбавляя в мерной колбе 100 см<sup>3</sup> спиртового раствора азотнокислого серебра (п. 6.2.4) до 1 дм<sup>3</sup> изопропиловым спиртом (очищенным). Вычисляют концентрацию.

6.2.6. Приготовление раствора сернистого натрия с массовой долей 1 %

10 г (в пересчете на безводный реагент) сернистого натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 дм<sup>3</sup> и доводят водой до метки.

6.2.7. Приготовление растворителя для титрования

Растворяют 2,7 г тригидрата уксуснокислого натрия ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) или 1,6 г безводного уксуснокислого натрия ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) в 20 см<sup>3</sup> воды, не содержащей кислорода, добавляют 975 см<sup>3</sup> изопропилового спирта (99 %) и 4,6 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты.

Ежедневно через раствор быстро пропускают азот в течение 10—15 мин перед применением для удаления растворенного кислорода. Раствор хранят в условиях, защищенных от атмосферного влияния.

6.3. Проведение испытания

6.3.1. При отсутствии сероводорода в топливе проводят испытание в соответствии с пп. 6.3.2—6.3.5. Испытуемое топливо проверяют на присутствие сероводорода. Для этого топливо в количестве 5 см<sup>3</sup> встряхивают с 5 см<sup>3</sup> подкисленного раствора сернокислого кадмия в делительной воронке. При отсутствии осадка проводят анализ топлива в соответствии с пп. 6.3.2—6.3.5. Появление желтого осадка свидетельствует о присутствии сероводорода, при этом топливо очищают. Для очистки 100 см<sup>3</sup> исходного топлива помещают в делительную воронку, добавляют 50 см<sup>3</sup> подкисленного раствора сернокислого кадмия, встряхивают и сливают водный слой с осадком. Повторяют экстрагирование другой порцией раствора сернокислого кадмия, снова сливают водную фазу и промывают испытуемое топливо тремя порциями дистиллированной воды по 25—30 см, выливая воду после каждого промывания, топливо фильтруют через бумажный фильтр. Проверяют топливо на присутствие сероводорода. При отсутствии осадка проводят испытание по пп. 6.3.2—6.3.5, при наличии его повторяют экстрагирование до полного удаления сероводорода.

6.3.2. Отбирают пипеткой или цилиндром 20—50 см<sup>3</sup> испытуемого образца в стакан для титрования, содержащий 100 см<sup>3</sup> растворителя. Стакан помещают на титровальный стенд так, чтобы электроды были наполовину погружеными. Бюretку наполняют спиртовым раствором азотнокислого серебра (см. п. 6.2.5) и помещают так, чтобы носик оказался приблизительно на 25 мм ниже поверхности жидкости в стакане. Регулируют скорость мешалки для энергичного перемешивания без разбрзгивания.

6.3.3. Отмечают исходный объем раствора в бюretке и потенциал электродов. Добавляют небольшими порциями раствор азотнокислого серебра после установления постоянного потенциала, отмечают объем в бюretке и значение потенциала электродов. Потенциал считают постоянным, если он будет изменяться менее, чем на 6 мВ в минуту.

Если на каждую порцию раствора азотнокислого серебра изменение потенциала незначительно, добавляют объемы более 0,5 см<sup>3</sup>. Если изменение потен-

(Продолжение см. с. 51)

циала более 6 мВ на 0,1 см<sup>3</sup>, используют порции раствора азотнокислого серебра объемом 0,05 см<sup>3</sup>. При приближении конечной точки титрования перед получением постоянного потенциала может пройти 5—10 мин. При испытании должны быть равновесные условия и возможно короткая продолжительность титрования, чтобы избежать окисления соединений серы атмосферным кислородом. Начатое титрование нельзя прерывать.

**П р и м е ч а н и е.** Если значение потенциала свежеприготовленных электродов неустойчиво, возможно, что электроды соответствующим образом не обработаны; обычно эта трудность исчезает при последующих титрованиях.

6.3.4. Титрование продолжают до тех пор, пока показание измерительного прибора не достигнет 350 мВ (см. примечание) и изменение потенциала на 0,1 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра не станет относительно постоянным. Титрованный раствор удаляют, хорошо промывают электроды спиртом, затем водой и вытирают сухой тряпкой.

Между титрованиями в течение одного и того же дня электроды погружают в 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования, содержащего приблизительно 0,5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра (п. 6.2.4).

**П р и м е ч а н и е.** В зависимости от прибора алгебраический знак потенциала может меняться.

6.3.5. Строят кривую потенциометрического титрования, нанося значения общего объема раствора азотнокислого серебра относительно соответствующих значений измеренных потенциалов. Конечную точку титрования выбирают при наиболее положительном значении самого отвесного участка — «скачка» на кривой титрования, как показано на чертеже (приложение 4).

#### 6.4. Обработка результатов

6.4.1. Массовую долю меркаптановой серы (*S*) в процентах вычисляют по формуле

$$S = 3,206 \cdot \frac{V_3 \cdot C_1}{m},$$

где *V*<sub>3</sub> — объем 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

*C*<sub>1</sub> — концентрация раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>;

*m* — масса топлива, г. Объем при необходимости пересчитывают на массу, определяя плотность по ГОСТ 3900—85.

3,206 — коэффициент пересчета на меркаптановую серу.

#### 6.5. Точность метода

##### 6.5.1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, приведенного в табл. 3.

##### 6.5.2. Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, приведенного в табл. 3.

Таблица 3

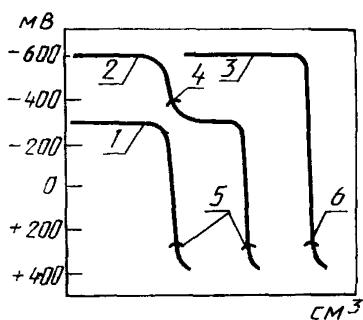
Массовая доля меркаптановой серы, %	Сходимость, %	Воспроизводимость, %
От 0,0003 до 0,001	0,0001	0,0004
Св. 0,001 > 0,005	0,0002	0,0006
> 0,005 > 0,010	0,0005	0,0009

Стандарт дополнить приложением — 4:

(Продолжение см. с. 52)

## Кривые титрования по методу Б

1. Если в образце присутствуют одни меркаптаны, кривая титрования 1 (чертеж) имеет плато в интервале минус 300 — минус 350 мВ и конечную точку около плюс 300 мВ, характеризующую меркаптид серебра.



1 — меркаптаны; 2 — элементарная сера и избыток меркаптанов; 3 — меркаптаны и избыток элементарной серы; 4, 6 — сульфид серебра; 5 — меркаптид серебра

2. Если в образце присутствуют меркаптаны и элементарная сера, то имеет место химическое взаимодействие, при титровании в испытуемом растворителе происходит осаждение сульфида серебра и меркаптида серебра или сульфида серебра.

3. Если топливо содержит меркаптановую и элементарную серу при избытке меркаптанов, первый «скакок» потенциала происходит при минус 500—350 мВ — осаждение сульфида серебра, второй «скакок» потенциала происходит до конечной точки плюс 300 мВ — осаждение меркаптида серебра (кривая 2).

4. Если топливо содержит меркаптановую и элементарную серу при избытке элементарной серы на кривой титрования 3 наблюдается один «скакок» до значения плюс 300 мВ — конец осаждения сульфида серебра.

Во всех случаях массовую долю меркаптановой серы рассчитывают по конечной точке титрования (плюс 300 мВ).

(ИУС № 6 1990 г.)