ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56871— 2016

УГЛЕВОДОРОДЫ ЖИДКИЕ

Определение сероводорода и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 февраля 2016 г. № 74-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту UOP 163—10 «Определение сероводорода и меркаптановой серы в жидких углеводородах потенциометрическим титрованием» (UOP 163—10 «Hydrogen sulfide and mercaptan sulfur in liquid hydrocarbons by potentiometric titration»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта UOP для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2016

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ ЖИДКИЕ

Определение сероводорода и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием

Liquid hydrocarbons. Determination of hydrogen sulfide and mercaptan sulfur by potentiometric titration

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение сероводорода и меркаптановой серы в жидких углеводородах потенциометрическим титрованием. К типовым представителям жидких углеводородов относят бензин, керосин, легкие рецикловые газойли и аналогичные дистилляты, которые являются жидкостями при температуре и давлении окружающей среды. Нижний предел определения составляет 0,2 ppm для меркаптанов (в пересчете на серу) и 1,0 ppm для сероводорода (в пересчете на серу).

В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты*:

UOP 41 Докторская проба для нефтяных дистиллятов (UOP 41, Doctor test for petroleum distillates)

UOP 999 Формулировки прецизионности методов UOP (UOP 999, Precision statements in UOP methods)

3 Сущность метода

Растворяют взвешенное количество образца жидкого углеводорода в пропаноле-2, содержащем небольшое количество гидроксида аммония. Титруют потенциометрически полученную смесь спиртовым раствором нитрата серебра, используя в качестве электрода сравнения стеклянный электрод, а в качестве индикаторного — сульфидсеребряный электрод. Вычисляют массовую концентрацию сероводорода и меркаптановой серы в ppm. Присутствие свободной серы усложняет кривую потенциометрического титрования, поэтому приведены инструкции по ее расшифровке.

4 Аппаратура

Для удобства пользователей настоящего стандарта в скобках приведены ссылки на номера каталогов и наименования изготовителей. Можно использовать оборудование других изготовителей.

* Стандарты UOP можно получить в ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, на сайте ASTM www.astm.org или service@astm.org; по факсу 610—832—9555 или телефону 610—832—95805.

Издание официальное

Весы с ценой деления не более 0,1 мг.

Высокий стакан Берцелиуса вместимостью 400 мл (Fisher Scientific, № 10—310—9).

Стаканы для электролиза вместимостью 250 мл (Brinkmann Instruments, № 020212209, имеются в Metrohm USA, требуется не менее двух стаканов).

Синтетический нетканый абразивный материал (Scotch-Brite™, Runco Office Supply, № MMM — 96).

Мерный цилиндр класса В вместимостью 100 мл (VWR, № 89000-270).

Эксикатор внутренним диаметром 160 мм с фарфоровой пластиной (VWR, № 250035-005 и 89038-068 соответственно).

Комбинированный электрод серебро/стекло (Titrode™, 6.0430.100, Brinkmann Instruments, № 020948507, имеются в Metrohm USA). Электрод должен быть предназначен для анализа серы.

Мерные колбы класса А вместимостью 500 мл (VWR, № 89090-748, необходимо две колбы).

Мерные пипетки класса А вместимостью 1, 8 и 50 мл (VWR, № 89045-056, -070 и -086 соответственно).

Двухступенчатый регулятор подачи азота высокой чистоты с диапазоном давления 15—200 кПа (2—30 psi) (Matheson Tri-Gas, модель 3121-580).

Резиновая груша для заполнения пипетки (VWR, № 53502-205).

Потенциометрический титратор диапазоном ±2000 мВ и разрешением 1 мВ, обеспечивающий снижение скорости титрования до минимальной вблизи конечной точки, оснащенный дозатором со шкалой от 0,00 до 99,99 мл с ценой деления бюретки 0,0001 (Metrohm, модель 836 системы Titrando, с возможностью замены образца и двумя бюретками вместимостью 20 мл, Brinkmann Instruments, Metrohm USA).

Рекомендуется использовать автоматический титратор. Допускается выполнять титрование вручную с использованием следующего оборудования.

Бюретка с тефлоновым запорным краном класса А вместимостью 50 мл (VWR, № 89001-624).

Цифровой pH-метр (Mettler Toledo, модель S20K, VWR, № 11238-592).

Магнитная мешалка со стержнем (VWR, № 12365-380).

5 Реактивы и материалы

Для удобства пользователей настоящего стандарта в скобках приведены ссылки на номера каталогов и наименования изготовителей. Можно использовать реактивы и материалы других изготовителей. Водные растворы приведены без указания растворителя.

Гидроксид аммония с массовой концентрацией NH_3 от 28,0 % до 30,0 %, сертифицированный класса ACS Plus (Fisher Scientific, № A669-212).

Осушитель с размером частиц 8 меш и индикатором (Drierite, VWR, № 22891-028).

Моющее средство (LiquiNox, VWR, № 21837-028).

Азот высокой чистоты, 99,99 %.

Индикаторная бумага с ацетатом свинца, полоски во флаконах (VWR, 60792-009).

Пропанол-2, сертифицированный класса ACS (VWR, № VW5520-3). Перед использованием следует продувать азотом в течение 10—15 мин.

Нитрат серебра, 0,1000 н. раствор (VWR, № VW3214-2).

Нитрат серебра, 0,0100 н. спиртовой раствор. Спиртовой раствор нитрата серебра 0,0100 н. готовят введением с помощью пипетки 50 мл стандартизованного 0,1000 н. раствора нитрата серебра в мерную колбу вместимостью 500 мл. Доводят раствор до метки 2-пропанолом, закрывают и тщательно перемешивают переворачиванием. Срок хранения раствора — 2 мес, затем готовят новый раствор.

Нитрат серебра, 0,0010 н. спиртовой раствор. Спиртовой раствор нитрата серебра 0,0010 н. готовят введением с помощью пипетки 50 мл стандартизованного 0,0100 н. раствора нитрата серебра в мерную колбу вместимостью 500 мл. Доводят раствор до метки 2-пропанолом, закрывают и тщательно перемешивают переворачиванием. Срок хранения раствора — 2 мес, затем готовят новый раствор.

Натрия сульфид девятиводный (VWR, № EM-SX0770-1).

Натрия сульфид девятиводный, 1 %-ный раствор. Растворяют (1,0000 ± 0,0010) г сульфида натрия в 100 мл воды.

Толуол чистотой не менее 99,8 % (VWR, № AA43061-K2). Перед использованием продувают азотом в течение 10—15 мин

Вода деионизированная или дистиллированная.

Салфетки (Kimwipes Ex-L, VWR, № 21905-026).

6 Проведение испытаний

Аналитик должен быть ознакомлен с общими лабораторными приемами, методикой титрования и используемым оборудованием.

6.1 Подготовка электродов

6.1.1 Очищают рабочую поверхность серебряных электродов мягким моющим средством. Подготовку электродов проводят ежедневно или по мере необходимости.

Правильная подготовка электрода необходима для получения воспроизводимых и свободных от шумов кривых титрования, имеющих хорошо различимые конечные точки.

6.1.2 Промывают электрод водой и вытирают насухо салфеткой.

6.1.3 Аккуратно полируют поверхность электрода синтетическим нетканым абразивным материалом.

6.1.4 Затем опять промывают электрод водой и вытирают насухо салфеткой.

6.1.5 Погружают электрод в раствор, содержащий 1 мл концентрированного гидроксида аммония, 96 мл пропанола-2 и 8 мл 1 %-ного водного раствора сульфида натрия. Медленно в течение примерно 10 мин при перемешивании добавляют из бюретки приблизительно 10 мл 0,0100 н. спиртового раствора нитрата серебра. На поверхности серебряного электрода будет осаждаться тонкий слой сульфида серебра. Удаляют излишки сульфида серебра с электрода салфеткой.

Вместо бюретки можно использовать автоматический титратор для титрования не менее 10 мл титранта.

При титровании образцов, содержащих сульфиды, электрод будет покрываться AgS. Если покрытие начинает отслаиваться, становится неровным и шероховатым или на кривых титрования появляются помехи, необходимо повторить подготовку электрода.

Для удаления остатков от предыдущего титрования перед каждым испытанием проб рекомендуется промыть электрод вращательными движениями в мягком моющем средстве с последующим промыванием водой. Это позволит избежать появления мешающих шумов на кривых титрования и снизить вероятность появления ложных конечных точек титрования.

6.2 Титрование пробы

Меркаптаны легко окисляются. Для снижения воздействия воздуха пробы отбирают по возможности быстро. Титруют пробы сразу после внесения их пипеткой в стакан с азотной подушкой, пропуская поток азота при анализе.

6.2.1 Готовят титратор для работы, устанавливают соответствующий электрод и выбирают титрант — спиртовой раствор нитрата серебра соответствующей нормальности (см. таблицу 1). Устанавливают рабочие параметры прибора так, чтобы скорость добавления титранта снижалась при приближении к конечной точке.

Таблица 1 — Зависимость объема реактивов, массы пробы, нормальности титранта от предполагаемой концентрации меркаптанов

Предполагаемая концентрация меркаптанов, ppm S	Вместимость стакана, мл	Объем пропанола-2, мл	Рекомендуемая масса пробы, г	Нормальность титранта, н.
0,5—1,0	400	150	100	0,001
1—100	250	100	50	0,010
100—300	250	100	10	0,010
300—500	250	100	5	0,010

6.2.2 Перед титрованием качественно проверяют наличие сероводорода в образце, размещая бумагу с ацетатом свинца в парах над образцом. Для этого смачивают водой полоску бумаги, обработанную ацетатом свинца, и закрепляют один конец полоски на пробке бутыли, содержащей пробу, не допуская контакта бумаги с пробой углеводорода, и выдерживают примерно 1 мин.

Окрашивание полоски бумаги в серебристо-черный цвет указывает на присутствие сероводорода и означает положительный результат. Чувствительность данного метода составляет примерно 1 ppm сероводорода. Некоторые меркаптаны вызывают потемнение бумаги с ацетатом свинца до желто-

коричневого цвета, что не следует считать положительным результатом испытания на наличие сероводорода.

Если возникают трудности определения сероводорода с помощью бумаги с ацетатом свинца, можно использовать докторскую пробу по UOP 41.

6.2.3 Помещают в стакан соответствующей вместимости (см. таблицу 1) рекомендуемый объем пропанола-2. Затем добавляют приблизительно 1 мл концентрированного гидроксида аммония.

6.2.4 Взвешивают в этом же стакане с азотной подушкой аликвоту пробы (см. таблицу 1) с точностью до 0,1 мг. Следует использовать таблицу 1 в качестве руководства в выборе массы пробы.

Массу пробы выбирают по таблице 1, чтобы объем титранта составлял не менее 2 мл. Если образец содержит более 500 ppm серы, выбирают массу пробы, достаточную для получения объема титранта 5—10 мл.

Если проба не растворяется в пропаноле-2, для получения раствора добавляют в стакан необходимое количество толуола, продутого азотом.

Растворы с высокой концентрацией меркаптанов и низкой концентрацией сероводорода титруют отдельно по каждому компоненту. Пробу титруют, как описано выше, до конечной точки титрования меркаптановой серы, а затем пробу бóльшей массы титруют только до конечной точки титрования сероводорода. Концентрацию меркаптанов определяют по разности концентрации меркаптановой серы, полученной при титровании до конечной точки титрования меркаптановой серы, и концентрации сероводорода, полученного при титровании пробы бóльшей массы.

Если отношение сульфидной серы к меркаптановой сере превышает 10:1, результат по меркаптанам считают качественным, т. к. конечная точка титрования сероводорода перекрывает конечную точку титрования меркаптанов.

6.2.5 Помещают стержень магнитной мешалки в стакан аппарата для титрования. Вводят в раствор электрод и перемешивают, продувая потоком азота для предотвращения окисления меркаптанов. Регулируют скорость вращения мешалки до образования завихрения, не допуская при этом образования пузырьков в растворе. Титруют спиртовым раствором нитрата серебра вручную или автоматически, в зависимости от используемого оборудования. Фиксируют ожидаемые точки перегиба и соответствующие им объемы титранта.

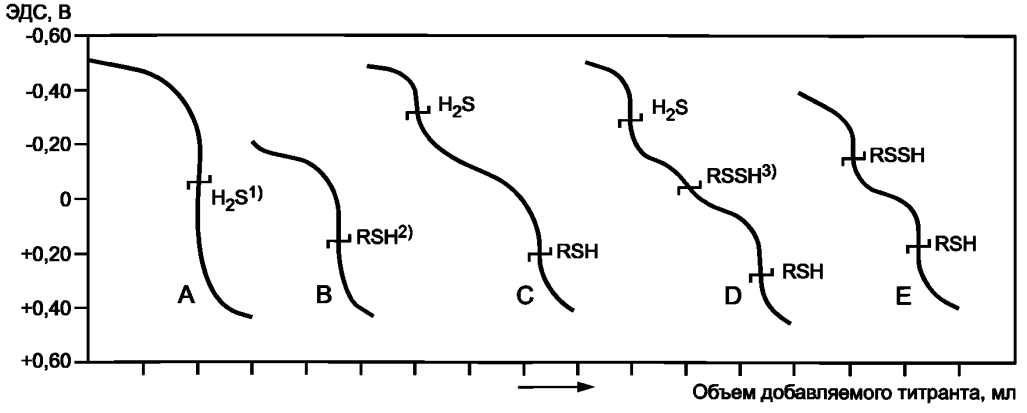
При титровании вручную добавляют по 1 мл раствора нитрата серебра, фиксируя объем и значение ЭДС после каждого добавления. Вблизи конечных точек добавляют по 0,1 мл раствор нитрата серебра. Выдерживают раствор в течение времени, необходимого для достижения равновесия системой титрования, затем фиксируют объем раствора нитрата серебра и значение ЭДС. Определяют конечные точки титрования по максимальной скорости изменения разности потенциалов по отношению к объему добавленного титранта.

Графически изображают данные титрования в виде зависимости ЭДС от объема нитрата серебра. Изучив кривую титрования, определяют середину каждого перегиба. Конечные точки титрования можно определить без построения графика, анализируя данные титрования для максимального соотношения ЭДС к объему нитрата серебра (мл). Данную процедуру может выполнять только опытный оператор.

На рисунке 1 представлены кривые титрования, полученные для бензинов с разным соотношением сероводорода, меркаптанов и свободной серы (включая полисульфиды). Кривая А является примером титрования только сероводорода. Кривая В является примером титрования только меркаптанов. Кривая С является примером титрования пробы, содержащей как сероводород, так и меркаптаны. Кривые А, В и С являются типичными.

Если в пробе присутствует свободная сера, она реагирует с некоторым количеством меркаптанов с образованием полисульфида, титрование которого усложняет расшифровку получаемой кривой. Кривая D является примером титрования, когда свободная сера реагирует с некоторым количеством меркаптанов с образованием полисульфида, в результате наблюдают три перегиба: для сероводорода, полисульфида и оставшихся меркаптанов. Кривая Е является примером титрования, когда свободная сера реагирует с некоторым количеством меркаптанов, образуя полисульфид, но в пробе отсутствует сероводород, и в результате наблюдают только два перегиба: первый — для полисульфида, а второй — для меркаптанов.

При наличии дисульфидов перегибы не образуются.



[1]Сероводород.
[2]Меркаптан.
[3]Полисульфид.

Рисунок 1 — Кривые потенциометрического титрования серосодержащих проб бензинов

Один перегиб (кривые А и В)

Если испытание пробы с ацетатом свинца на наличие сероводорода дает положительный результат и на кривой имеется только один перегиб, то в пробе присутствует только сероводород (кривая А). Концентрацию сероводорода определяют по результату титрования от нулевого объема до точки перегиба.

Если испытание с ацетатом свинца дает отрицательный результат, то в пробе присутствуют только меркаптаны (кривая В). Концентрацию меркаптанов определяют по результату титрования от нулевого объема для точки перегиба.

Два перегиба (кривые С и Е)

При наличии двух перегибов и положительного результата с ацетатом свинца первый перегиб соответствует сероводороду, второй — меркаптанам (кривая С). Концентрацию сероводорода определяют по объему титранта от нулевого объема до точки первого перегиба. Концентрацию меркаптанов определяют по объему добавляемого титранта от точки первого перегиба до точки второго перегиба.

Если испытание с ацетатом свинца дает отрицательный результат и отсутствие сероводорода подтверждено по методу UOP 41, точку первого перегиба не учитывают. Концентрацию меркаптанов определяют по результату титрования от нулевого объема до точки второго перегиба (кривая Е).

Три перегиба (кривая D)

При наличии трех перегибов и положительного результата испытания с ацетатом свинца точка первого перегиба характеризует наличие сероводорода. Точку второго перегиба не учитывают. Концентрацию меркаптанов определяют по объему титранта от точки первого перегиба до точки третьего перегиба.

Если испытание с ацетатом свинца дает отрицательный результат, то обычно три перегиба не наблюдают. Определяют тип серы, содержащейся в пробе, по UOP 41 и проверяют работоспособность оборудования.

7 Вычисления

Вычисляют массовую долю сероводорода и меркаптанов в пересчете на серу, ppm, по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\text{Массовая доля сероводорода} = 10^3 \frac{16AN}{W}; \quad (1)$$

$$\text{Массовая доля меркаптанов} = 10^3 \frac{32(B-A)N}{W}, \quad (2)$$

где 10^3 — коэффициент перевода л в мл и г/г в мг/г;

16 — молекулярная масса серы, деленная на 2, — число реакционноспособных атомов водорода в сероводороде;

A — объем раствора нитрата серебра, использованного для титрования до конечной точки сульфид-ионов, мл;

N — нормальность спиртового раствора нитрата серебра, моль/л;

W — масса пробы, г;

32 — молекулярная масса серы, деленная на 1, — число реакционноспособных атомов водорода в меркаптанах;

B — объем раствора нитрата серебра, использованного для титрования до конечной точки меркаптан-ионов, мл.

Массовые доли сероводорода и меркаптанов регистрируют в протоколе с точностью до 1 ppm, если использовали 0,001 н. раствор титранта и значения полученных результатов менее 1 ppm. В ином случае регистрируют массовые доли сероводорода и меркаптанов с точностью до 0,1 ppm.

Примечания

1 При сомнениях в выборе точки перегиба рекомендуется проверить тип серы в пробе с помощью бумаги, пропитанной ацетатом свинца, или докторской пробы по UOP 41.

2 В присутствии цианида водорода при титровании получают две точки перегиба, что может привести к ошибке при анализе кривых титрования. Как правило, перегиб на кривой для меркаптанов наблюдается между двумя перегибами на кривой для цианида.

3 Некоторые титраторы с самописцами могут показывать небольшой перегиб, наблюдающийся в течение нескольких секунд после начала титрования. Это связано с кондиционированием электрода, и его не следует рассматривать как точку перегиба на кривой титрования для сероводорода. Для отличия такого явления от истинной точки перегиба повторяют титрование с двойным объемом пробы. Если перегиб относится к сероводороду, то значение объема титранта на кривой титрования удвоится.

8 Прецизионность

Прецизионность была определена по UOP 999 на основании данных, полученных с использованием титратора Brinkmann Metrohm, Model 751 GPD Titrino, снабженного устройством автоматической подачи проб.

8.1 Повторяемость и промежуточная прецизионность

Исследования по определению концентрации меркаптанов в двух пробах проводились двумя аналитиками в одной лаборатории, в два разных дня, по два испытания каждого образца в один день. Общее число испытаний для каждой концентрации меркаптанов составило восемь. Один аналитик в одной лаборатории провел восемь повторных испытаний каждой из двух проб с низкой концентрацией меркаптанов. Полученная прецизионность приведена в таблице 2. Результаты двух испытаний, проводимых одним аналитиком в один из дней, не должны отличаться более чем на значение допускаемого расхождения повторяемости при уровне доверительной вероятности 95 %. Результаты двух испытаний, проводимых в одной лаборатории двумя исследователями в разные дни, не должны отличаться более чем на значение допускаемого расхождения внутрилабораторной прецизионности при уровне доверительной вероятности 95 %.

Таблица 2 — Повторяемость и промежуточная прецизионность

В ppm

Компонент	Средняя концентрация	Повторяемость		Внутрилабораторная прецизионность	
		В один день	Допускаемое расхождение	В одной лаборатории	Допускаемое расхождение
Меркаптаны	5,0	0,230	1,00	0,25	0,9
Меркаптаны	303,0	1,400	5,40	1,70	6,7
Меркаптаны	0,6	0,023	0,08	—	—
Меркаптаны	1,0	0,026	0,09	—	—

Данные, приведенные в таблице 2, представляют собой краткосрочную оценку повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. При регулярных испытаниях следует использовать контрольные карты и стандартный образец для получения более точной оценки промежуточной прецизионности в течение длительного времени.

8.2 Воспроизводимость

В настоящее время недостаточно данных для установления воспроизводимости метода.

9 Продолжительность анализа

Продолжительность анализа — 0,3 часа.

10 Предлагаемые поставщики

Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15219-4785 (412-490-8300) www.fishersci.com

Matheson Tri-Gas, 166 Keystone Drive, Montgomeryville, PA 18936 (215-641-2700) www.mathesontrigas.com

Metrohm USA, 6555 Pelican Creek Circle, Riverview, FL 33578 (813-316-4700) www.metrohmusa.com

Runco Office Supply, 1655 Elmhurst Road, Elk Grove Village, IL 60007 (847-437-4300) www.runcoonline.com

VWR International, 1310 Goshen Parkway, West Chester, PA 19380 (610-431-1700) www.vwr.com

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
UOP 41—07	—	*
UOP 999—13	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.		

УДК 665.73/.75:546.221.1+547-305.1:543.554.4:006.354 ОКС 75.160.20

Ключевые слова: жидкие углеводороды, определение, сероводород, меркаптановая сера, потенциометрическое титрование

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 04.04.2016. Подписано в печать 15.04.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00. Тираж 33 экз. Зак. 1097.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

ИПК ©ГОСТ-2016