

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 16**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ «ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ. МАССОВАЯ ДОЛЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ МИКРОКУЛОНОМЕТРИИ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА В ОБРАЗЦЕ НАФТЫ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ НАФТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

**№ П1-01.05 ТТР-0148**

**ВЕРСИЯ 1 ИЗМ. 1**

**МОСКВА**

**2023**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 4](#_Toc115868146)

[2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ 5](#_Toc115868147)

[3. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ 6](#_Toc115868148)

[4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 12](#_Toc115868149)

[5. МЕШАЮЩИЕ ФАКТОРЫ 13](#_Toc115868150)

[6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 14](#_Toc115868151)

[7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 15](#_Toc115868152)

[8. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 16](#_Toc115868153)

[9. ОТБОР ПРОБ 17](#_Toc115868154)

[10. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 18](#_Toc115868155)

[11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 21](#_Toc115868156)

[12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 26](#_Toc115868157)

[13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 29](#_Toc115868158)

[14. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 30](#_Toc115868159)

[15. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 31](#_Toc115868160)

ВВЕДЕНИЕ

Согласно требованиям национальных и межнациональных регламентирующих документов, в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти запрещается применение химических реагентов, содержащих хлорорганические соединения (органический хлор). Химические реагенты, как известно, массово применяются практически на всех этапах технологических процессов добычи, подготовки и транспортировки нефти, начиная со строительства скважины и заканчивая процессами подготовки нефти до товарной кондиции. В случае наличия хлорорганических соединений в химических реагентах, что возможно при нарушении технологии их производства, либо применения, есть вероятность попадания органически связанного хлора в нефть.

С целью минимизации риска загрязнения товарной нефти хлорорганическими соединениями необходима методика измерений, гарантирующая достоверное определение органического хлора во всех применяемых химических реагентах.

За определяемое значение принимается значение массовой доли органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до температуры 204 °С после добавления химического реагента. При этом помимо непосредственного содержания хлорорганических соединений в химических реагентах, также оценивается образование органического хлора при перегонке фракции, выкипающей до 204 °С в результате термодеструкции некоторых классов соединений (например, четвертичные аммониевые соли). Настоящая методика предусматривает определение органического хлора во всех применяемых агрегатных состояниях (жидкое, твердое) и товарных формах химических реагентов.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика устанавливает два метода (1 и 2) измерения массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) методом микрокулонометрии и рентгенофлуоресцентного анализа в образце нафты, полученном из нефти с добавлением химических реагентов, применяемых на всех этапах технологического цикла подготовки нефти.

Первоначальным этапом каждого метода является перегонка образцов нефти без реагента (холостой опыт) и с реагентом с целью получения фракции нефти, выкипающей до температуры 204 °С (далее – нафта) для последующего определения массовой доли хлорорганических соединений.

Метод 1 – сжигание в среде инертного газа и кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием. Диапазон измерения массовой доли хлорорганических соединений от 1,0 до 50,0 млн-1 (ppm, мкг/г).

Метод 2 – рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием внутреннего стандарта. Диапазон измерения массовой доли хлорорганических соединений от 2,0 до 50,0 млн-1 (ppm, мкг/г).

Настоящая методика применима для следующих типов химических реагентов, применяемых на стадиях строительства и ремонта скважин, при операциях увеличения нефтеотдачи и заводнения, в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти:

* жидкие нефтерастворимые;
* жидкие водорастворимые;
* реагенты твердой товарной формы (водорастворимые);
* полимерные суспензионные;
* твердые вещества, используемые как нерастворимые осадки.

Настоящая методика неприменима для химических реагентов на основе соляной кислоты и других агрессивных минеральных кислот.

Настоящая методика внесена в единый реестр методик измерений № ФР.1.31.2022.42861 (свидетельство 420/RA.RU.311290-2015/2022 от 14.03.2022).

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ

Диапазон измерений и приписанные характеристики показателей точности измерений массовой доли хлорорганических соединений в образце нафты, полученном из нефти с добавлением химического реагента приведены в Таблице 1.

**Таблица 1**

**Приписанные характеристики показателей точности**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Метод** | **Диапазон измерений, млн-1 (ppm, мкг/г)** | **Предел повторяемости, r, млн-1 (ppm, мкг/г) P=0,95 и k=2** | **Предел внутрилабораторной прецизионности, RL, млн-1 (ppm, мкг/г) P=0,95 и k=2** |
| Метод 1 | От 1,0 до 50,0 |  |  |
| Метод 2 | От 2,0 до 50,0 |  |  |
| *Примечания:*   1. *Значение предела повторяемости r соответствует значению стандартной неопределенности ur, характеризующей разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости.* 2. *Значение предела внутрилабораторной прецизионности RL соответствует значению стандартной неопределенности uRл,, характеризующей разброс всех результатов анализа полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности.* | | | |

1. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ
   1. **Средства измерений**
      1. **Получение нафты**
         1. Термометр АСТМ 2С (от минус 5 °С до плюс 300 °С) или 2F   
            (от 20 °F до 580 °F).

*Примечание: Допускается применять другие устройства измерения температуры (термопары или термометры сопротивления) при условии, что они имеют ту же погрешность, что и ртутные стеклянные термометры.*

* + - 1. Секундомер любого типа.
      2. Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228, обеспечивающие взвешивание с погрешностью до 0,1 г.
      3. Колба мерная вместимостью 10 см3.
    1. **Метод 1**
       1. Анализатор микрокулонометрический, включающий:

1. печь для сжигания электрическую, обеспечивающую поддержание температуры не ниже 800 °С для окисления хлорорганических соединений;
2. трубку для сжигания (пиролизную трубку) из кварца, которая должна обеспечить перенос полностью испарившегося образца из зоны ввода в зону окисления с помощью инертного газа, где он смешивается с кислородом и сгорает;

*Примечания:*

*1. Вход в трубку должен иметь мембрану для ввода образца шприцем и боковые ответвления для ввода кислорода и инертного газа.*

*2. Центральная зона должна быть достаточного объема, чтобы обеспечить полное окисление образца.*

1. ячейку для титрования, снабженную парой «измерительный электрод - электрод сравнения» для обнаружения изменений в массовой доле ионов серебра, парой генераторных электродов «анод-катод» для поддержания постоянной массовой доли ионов серебра и входным отверстием для ввода газообразного образца из пиролизной трубки;

*Примечания:*

*1. Измерительный, анодный электроды и электрод сравнения должны быть серебряными.*

*2. Катодный электрод должен быть из платиновой проволоки.*

*3. Электрод сравнения должен быть наполовину погружен в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра.*

*4. Электролит в ячейке для титрования представляет собой водный раствор уксусной кислоты концентрацией не менее 70%.*

1. микрокулонометр, обеспечивающий регулирование усиления и смещения, измеряющий разности потенциалов электродной пары «измерительный электрод - электрод сравнения» и обеспечивающий сравнение этого потенциала с потенциалом смещения, позволяющий прикладывать усиленную разность этих потенциалов паре электродов «анодный электрод – катодный электрод» генерации ионов серебра (титранта);

*Примечания:*

*1. Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току.*

*2. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования выходного сигнала непосредственно в нанограммы или микрограммы, или в единицы концентрации хлоридов.*

* + - 1. Шприц для отбора проб

Для отбора образца используют микрошприц вместимостью 50 или   
100 мм3, обеспечивающий подачу от 5 до 50 мм3 образца в пиролизную трубку. Для достижения входного участка зоны сжигания с температурой приблизительно 500 °С рекомендуется использовать иглу длиной 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов соответственно). Чтобы обеспечить медленный ввод образца в трубку для сжигания с постоянной скоростью ввода, можно использовать шприц-насос или ручное дозирующее устройство. Скорость ввода не должна превышать 0,5 мм3/с.

*Примечания:*

*1. Допускается применять шприцы с длиной иглы в соответствии с эксплуатационной документацией используемого оборудования.*

*2. Допускается применять шприцы вместимостью, отличной от приведенной, если они рекомендованы изготовителем оборудования.*

* + - 1. Регулятор подачи кислорода и газа-носителя двухступенчатый.
      2. Плотномер лабораторный или цифровой анализатор плотности, обеспечивающий измерение плотности с точностью 0,1 кг/м3.
    1. **Метод 2**
       1. Спектрометр рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный, способный измерять скорость счета импульсов рентгенофлуоресцентного излучения Cl, Bi и S в диапазоне длин волн от 0,470 до 0,550 нм.
       2. Весы специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 с наибольшим пределом взвешивания не менее 220 г и действительной ценой деления, не превышающей 0,01 мг.
       3. Пипетки, дозаторы

Для переноса жидкости допускается использовать любые подходящие по объему и химической устойчивости пипетки, в том числе дозаторы и одноразовые пластиковые пипетки Пастера.

* + 1. Средства измерений температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 50 °C и пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °C.
    2. Средства измерений давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления в диапазоне от 80,0 до 106,7 кПа с пределом допускаемой погрешности не более 0,7 кПа.
    3. Средства измерений относительной влажности, обеспечивающие измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °C.
    4. Все средства измерений должны быть внесены Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и иметь действующие сроки поверки. Средства измерений подлежат поверке (калибровке) метрологическими службами, аккредитованными на право поверки (калибровки) СИ, в соответствии с нормативными документами, принятыми в РФ.
  1. **Вспомогательные устройства и материалы**
     1. **Получение нафты**

Используют аппаратуру и посуду, приведенную в ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036 или указанную ниже:

* + - 1. Колба для перегонки круглодонная из боросиликатного стекла вместимостью 1 дм3 с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40.
      2. Переходник Т-образный из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40.
      3. Переходник для термометра из боросиликатного стекла с внутренним стеклянным шлифом 24/40.
      4. Холодильник Либиха из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40.
      5. Устройство соединительное вакуумное из боросиликатного стекла с отводом под углом 105° со стеклянными шлифами 24/40.
      6. Проволочные зажимы для стеклянных шлифов из нержавеющей стали.
      7. Сосуд для ледяной бани (сосуд для охлаждения) вместимостью не менее 4 дм3.
      8. Медная трубка теплообменника для охлаждения воды, поступающей в холодильник.
      9. Электронагревательный кожух вместимостью 1 дм3, мощность верхнего нагревательного элемента – не менее140 Вт, нижнего нагревательного элемента – не менее 380 Вт.

*Примечание: Допускается применять в качестве электронагревательного кожуха другие устройства, имеющие такие же технические характеристики.*

* + - 1. Регуляторы нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока   
         10 А.
      2. Средства против бурного кипения «кипелки» – стеклянные шарики диаметром 3-5 мм или кусочки пористого материала, устойчивого в данной среде (пемза, керамика, триоксид алюминия).
      3. Делительная воронка достаточной вместимости для промывки полученного объема нафты.
      4. Цилиндр приемный из боросиликатного стекла достаточной вместимостью со стеклянным шлифом 24/40.
      5. Допускается при условии не снижения точности определения использовать:
* при сборке стеклянного аппарата для перегонки (дистилляции) аналогичные комплектующие;
* в качестве электронагревательного кожуха другие устройства, имеющие такие же технические характеристики;
* другие приборы и средства измерения, в том числе автоматические, если их применение обеспечивает получение такой же фракции 204 °С, как и при использовании указанных выше приборов.
  + 1. **Метод 2**
       1. Пленка рентгенопрозрачная толщиной от 3 до 5 мкм для удержания образца в кювете, обеспечивающая низкое поглощение первичного и вторичного рентгеновского излучения. Допускается использовать любую пленку, химически устойчивую к воздействию образца и не содержащую хлор, например, полиэфирную, полипропиленовую, поликарбонатную или полиамидную.
       2. Кюветы для образца

Используют одноразовые или многоразовые кюветы, рекомендованные изготовителем спектрометра. Кюветы должны быть химически устойчивыми к испытуемому материалу.

* 1. **Реактивы**
     1. **Получение нафты**
        1. Ацетон по ГОСТ 2768, не содержащий хлор.

Предупреждение – Осторожно. Чрезвычайно воспламеняем, может быть причиной пожара, опасен для здоровья.

* + - 1. Раствор гидроокиси калия, 1 моль/дм3, приготовленный с применением дистиллированной или деионизированной воды.

Предупреждение – Осторожно. Может вызвать сильные ожоги кожи.

* + - 1. Дистиллированная вода с удельной электрической проводимостью при 25 °С, не более 0,25 мкСм/см.
      2. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026, проверенная на отсутствие ионов хлора по ГОСТ 12524.
      3. Смазка вакуумная для герметизации шлифов и запорного крана, не содержащая хлор.
      4. Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 0,1 моль/дм3.
      5. Толуол, не содержащий хлор.

Предупреждение – Осторожно. Воспламеняем. Опасен для здоровья.

* + - 1. Допускается использовать реактивы чистоты/квалификации не ниже х.ч.
      2. Нефть с выходом фракции нк-204 °С от 15 % до 30 % масс.   
         (по ГОСТ 2177) и с содержанием воды не более 0,5 % масс. (по ГОСТ 2477).
      3. В случае невозможности использования нефти по п. 4.3.1.9 допускается применение модельной смеси («модельной нефти») следующего состава: 5 % масс. нефраса С2-80/120 по ГОСТ 26377, 5 % масс. эфира петролейного квалификации ч. 70/100 по ТУ 6-02-1244-83, 5 % масс. топлива ТС-1 по ГОСТ 10227, 85 % масс. дизельного топлива ЕВРО, межсезонного, сорта Е, экологического класса К5, марки ДТ-Е-К5 по ГОСТ 32511. Допускается использовать дизельное топливо другого класса с выходом фракции до 180 °С не более 10 % об.
    1. **Метод 1**
       1. Кислота уксусная ледяная.

Предупреждение – Осторожно. Кислота коррозионно-агрессивна. Вызывает сильные ожоги.

* + - 1. Аргон, гелий, азот или двуокись углерода высокой степени чистоты (объемная доля не менее 99,95 %), используют в качестве газа-носителя.

Предупреждение – Газы обычно хранят в баллонах под высоким давлением. При утечке эти газы также снижают содержание кислорода в окружающем воздухе.

* + - 1. Раствор электролита для ячейки –70 % раствор уксусной кислоты.

Добавляют к 300 см3 воды (3.3.1.3) 700 см3 ледяной уксусной кислоты (3.3.2.1) и тщательно перемешивают.

* + - 1. Хлорбензол, массовая доля основного вещества не менее 99,8 %.
      2. Изооктан (2,2,4-триметилпентан) х.ч. не содержащий хлор.
      3. Исходный стандартный раствор хлорбензола, 1000 мг/дм3.

В мерную колбу вместимостью 500 см3 вводят 1,587 г хлорбензола и разбавляют изооктаном до получения необходимого объема (до метки).

Точную концентрацию хлора в растворе хлорбензола *Сс*, мг/дм3 определяют по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где:

*mхб* – масса взятого хлорбензола, мг;

*m1* – атомная масса хлора;

*m2* – молекулярная масса хлорбензола.

* + - 1. Стандартный раствор хлорбензола,10 мг/дм3.

В мерную колбу вместимостью 100 см3 пипеткой вводят 1,0 см3 исходного раствора хлорбензола (4.3.2.6) и разбавляют до требуемого объема (до метки) изооктаном.

* + - 1. Кислород, высокой степени чистоты (объемная доля не менее 99,94 %), используемый в качестве окислителя.
      2. Ацетат серебра, очищенный порошок для насыщенного раствора электрода сравнения или раствор другого электролита для заполнения электрода сравнения согласно руководству по эксплуатации на прибор.
      3. Допускается использовать реактивы чистоты/квалификации не ниже х.ч.
    1. **Метод 2**
       1. Следует использовать реактивы квалификации не ниже х.ч.
       2. Хлорбензол или другое растворимое в углеводородах соединение хлора для приготовления градуировочных образцов.
       3. Внутренний стандарт – металлорганическое соединение висмута (например, октоат), растворимое в углеводородах. Допускается применять стандартные образцы висмута в углеводородах.
       4. Белое минеральное масло с массовой долей хлора менее 1 млн-1 (ррm, мкг/г) или другой подходящий разбавитель, например, изооктан, содержащий менее 1 млн-1 (ррm, мкг/г) хлора. Если содержание хлора в разбавителе не сертифицировано, следует удостовериться в отсутствии детектируемого содержания хлора – интенсивность линии хлора при анализе разбавителя должна соответствовать содержанию менее 1 млн-1 (ррm, мкг/г).
       5. Спирт этиловый ректификованный для очистки кювет, не содержащий хлор и серу.
       6. Образец для учета дрейфа – керамический диск со стабильным во времени содержанием хлора, входящий в комплект спектрометра.
  1. Реактивы и стандартные образцы должны быть укомплектованы паспортами с не истёкшим сроком годности.
  2. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и (или) техническими характеристиками не хуже, чем у вышеперечисленных.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Настоящая методика устанавливает два метода (1 и 2) измерения массовой доли хлорорганических соединений в химических реагентах методом микрокулонометрии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Первоначальный этап каждого метода – перегонка образцов нефти без химического реагента (холостой опыт) и с химическим реагентом с целью получения фракции нефти, выкипающей до температуры 204 °С (нафты) для последующего определения массовой доли хлорорганических соединений.

Дистилляцию нефти проводят по ГОСТ 2177 (метод Б) или ГОСТ Р 57036.

* 1. Метод 1 устанавливает определение массовой доли хлорорганических соединений в промытой фракции нафты сжиганием в среде кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием.

Промытую фракцию нафты, выделенную из нефти, вводят в поток газа, содержащего приблизительно 80 % кислорода и 20 % инертного газа (аргона, гелия или азота). Пропускают смесь газа и пробу через трубку для сжигания с температурой не ниже 800 °С. Органически связанный хлор превращается в хлориды или оксихлориды, которые затем попадают в ячейку для титрования, где они взаимодействуют с ионами серебра, генерируемыми в ячейке. Компенсация вступивших в реакцию ионов серебра осуществляется кулонометрически. Суммарный ток, необходимый для генерирования замещающих ионов серебра, пропорционален концентрации хлора, присутствующего в испытуемых образцах.

При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция

*Cl*- + *Ag*+ = *AgCl*(тв). (2)

Ион серебра, вступивший в реакцию, генерируется кулонометрически следующим образом

*Ag*0 = *Ag*+ + *e*-. (3)

Число микроэквивалентов серебра равно числу микроэквивалентов титруемого хлорид иона из образца, поступившего в ячейку для титрования.

* 1. Метод 2 устанавливает определение массовой доли хлорорганических соединений в промытой фракции нафты методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием внутреннего стандарта.

В выделенную и подготовленную фракцию нафты вводят внутренний стандарт – раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 млн-1 и помещают в пучок рентгеновских лучей, измеряют интенсивность пиков флуоресценции хлора и висмута методом полихроматической волнодисперсионной рентгеновской спектрометрии. Сравнивают отношение интенсивности пика хлора к интенсивности тика висмута с заранее подготовленной градуировочной кривой.

1. МЕШАЮЩИЕ ФАКТОРЫ
   1. Метод 1

Мешающим фактором метода являются титруемые галоиды – НВr и HJ, (НОВr и HOJ не осаждают серебро), которые вступают в реакцию в ячейке для титрования. Можно обнаружить приблизительно 50 % их микроэквивалентов.

Метод 1 применяют, если массовая доля общей серы в образце (нафте) после промывки щелочью превышает массовую долю хлора не более чем в 10000 раз.

* 1. Метод 2

Мешающим фактором метода является высокое содержание серы. При содержании серы свыше 0,5 % масс. в образце (нафте) корректируют результаты определения массовой доли хлорорганических соединений на содержание серы по процедуре, приведенной в п. 11.3.7.

1. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
   1. При выполнении измерений массовой доли хлорорганических соединений в реагентах соблюдают требования действующих на территории РФ федеральных законов, правил и нормативных документов в области охраны труда, промышленной безопасности, пожарной безопасности, электробезопасности и охраны окружающей среды, а также действующих на предприятии инструкций и организационно-распорядительных документов, обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение работ.
   2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021. Работу с химическими реактивами необходимо проводить в вытяжном шкафу.
   3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к оборудованию и приборам. Организация обучения безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.
   4. Все работы с реагентами и нефтью проводят в зданиях и помещениях, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.
   5. При работе с электрооборудованием соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и руководствами по эксплуатации используемого оборудования.
   6. При работе с реактивами и нефтью соблюдают требования, установленные для работы с токсичными и едкими веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.007.
   7. Освещение помещений лаборатории должно соответствовать требованиям СП 52.13330.2016.
   8. При выполнении измерений массовой доли хлорорганических соединений в химических реагентах содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также уровни электромагнитных излучений и прочие вредные производственные факторы не должны превышать установленные санитарные нормы.
   9. Утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативными документами по их утилизации
   10. В настоящей методике измерений не предусмотрено рассмотрение всех вопросов техники безопасности, связанных с ее применением. Пользователь настоящей методики несет ответственность за установление соответствующих правил охраны труда и охраны здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед ее использованием.
2. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, имеющие высшее или среднее профессиональное образование, а также ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых средств измерений и настоящей методикой измерений, владеющие техникой микрокулонометрического и рентгенофлуоресцентного анализа и процедурами обработки результатов.

1. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. При выполнении измерений массовой доли хлорорганических соединений в химических реагентах соблюдают следующие условия:

* температура окружающего воздуха от 15 °С до 30 °С;
* атмосферное давление от 85,0 кПа до 105,0 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
* относительная влажность воздуха не более 80 %.
  1. Дополнительные требования к условиям измерений устанавливаются в соответствии с требованиями, регламентированными в технической документации к используемому оборудованию.
  2. В помещениях, предназначенных для проведения измерений, должны быть обеспечены меры, исключающие внесения посторонних веществ, в том числе пыли в воздух рабочей зоны и вокруг лабораторного оборудования, а также паров кислот, щелочей и органических растворителей. Помещения для выполнения испытаний содержатся в условиях полного отсутствия загрязнений, а также должна отсутствовать вибрация или иные факторы, влияющие на работу средств измерений, определение массы и объема.
  3. При выполнении операций, предусмотренных методикой, следует руководствоваться общими указаниями по проведению испытаний, изложенными в ГОСТ 27025. Растворы готовят, руководствуясь ГОСТ 4517.

1. ОТБОР ПРОБ
   1. Отбор проб проводят в месте, защищенном от пыли и атмосферных осадков. Отбор проб осуществляют способами, зависящими от товарной формы реагента с соблюдением правил промышленной, пожарной, экологической безопасности и правил охраны труда.
   2. Отбор проб нефти проводят по ГОСТ 2517 или ASTM D 4057, ASTM D 4177, или ГОСТ 31873, или ГОСТ 3885.
   3. Пробы химических реагентов отбирают в соответствии с требованиями, установленными в технических условиях на химический реагент. Жидкий химический реагент перед отбором проб из тары перемешивают. Содержимое бочки перемешивают перекатыванием в течение 5 мин. Поверхность вокруг пробок, крышек и дна перед открыванием очищают. Отобранную пробу помещают в чистый, сухой контейнер. При сливании донной пробы фиксируется наличие или отсутствие осадка в отобранной пробе. Объединенную пробу жидкого реагента составляют смешением точечных проб. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, не следует держать образцы открытыми больше, чем это необходимо.
   4. Чтобы предотвратить потерю массовой доли хлорорганических соединений или загрязнение образца при открытии контейнера, рекомендуется по возможности испытывать образцы сразу после отбора проб.

*Примечание: Осторожно. Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре.*

* 1. Перед началом испытания и взятием образца пробу в контейнере тщательно перемешивают.

1. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. **Подготовка аппаратуры для получения нафты**
      1. Всю стеклянную химическую посуду ополаскивают последовательно толуолом и ацетоном, затем сушат струей сухого газообразною азота. Взвешивают и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра с точностью до 0,1 г. Собирают стеклянный аппарат для перегонки, герметизируют все шлифы смазкой (3.3.1.5) и проволочными зажимами во избежание ослабления соединений.
      2. Положение термометра регулируют в Т-образном переходнике таким образом, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра термометра находился на одном уровне с самой высокой точкой на внутренней поверхности стенки нижней части отвода тройникового переходника, который соединяют с холодильником.

*Примечание – Схема, показывающая правильное положение термометра, приведена в ASTM D86 [4], ГОСТ 2177 и ГОСТ Р 57036.*

* + 1. Медной трубке придают форму спирали, устанавливают ее внутри сосуда для ледяной бани, оставляя при этом место в центре для приемного цилиндра.
    2. С помощью поливинилхлоридной (ПВХ) трубки один конец медного змеевика соединяют с источником воды, а другой присоединяют к нижнему отводу охлаждающей рубашки холодильника Либиха. Верхний отвод холодильника присоединяют к сливу воды. Сосуд для охлаждения заполняют смесью лед-вода и включают воду. Поддерживают температуру теплоносителя в холодильнике ниже 10 °С.

*Примечания:*

*1 Допускается для поддержания температуры теплоносителя в холодильнике ниже 10 °С использовать циркуляционные охладители или термостаты с автоматической подачей и поддержанием температуры.*

*2 При использовании аппаратуры по ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036, ее подготовку проводят в соответствии с требованиями указанных стандартов.*

* 1. **Подготовка аппаратуры для испытаний по Методу 1**
     1. Настраивают аппаратуру в соответствии с инструкцией по эксплуатации изготовителя.
     2. Типовые рабочие условия:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Расход кислорода, см3/мин | | |  | | | | | | 160 | |
| Расход газа-носителя, см3/мин | | | | |  | | | | | 40 |
| Температура печи, °С: | | | | | |  | | | | |
| зона ввода |  | | | | | | 500-700 | | | |
| центральная и зоны выхода | | | |  | | не ниже 800 | | | | |
| Микрокулонометр: | | | | | |  | | | | |
| напряжение смещения, мВ | | | |  | | | 240-265 | | | |
| коэффициент усиления | |  | | | | | | ~1200 | | |

Рабочие условия могут отличаться от указанных в зависимости от требований эксплуатационной документации применяемого оборудования.

* + 1. Оптимизируют напряжение смещения нулевой точки ячейки титрования введением непосредственно в ячейку для титрования 30 мм3 воды, не содержащей хлора, используя шприц с иглой длиной 152,4 мм (6 дюймов). Затем вновь регулируют напряжение смещения нулевой точки, чтобы свести к минимуму эффект разбавления.

Допускается проводить регулировку смещения нулевой точки в соответствии с рекомендациями изготовителя оборудования

* 1. **Подготовка аппаратуры для испытаний по Методу 2**
     1. Перед каждым использованием очищают и сушат многоразовые кюветы для образца. Для каждого образца следует использовать новый, не применявшийся ранее, чистый отрезок пленки. Не следует прикасаться к внутренней поверхности кюветы, а также к натянутой на кювету пленке, т.к. загрязнения от отпечатков пальцев могут исказить результаты определения малых величин массовой доли органических хлоридов. Складки на пленке, закрывающей образец в кювете, оказывают влияние на измеряемую интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения хлора, поэтому для получения достоверных результатов испытаний необходимо обеспечить равномерное и сильное натяжение пленки.
     2. Устанавливают и готовят к работе рентгенофлуоресцентный спектрометр в соответствии с рекомендациями изготовителя. Включают спектрометр и выдерживают для стабилизации работы его электронных компонентов.
     3. Градуировка
        1. Если в инструкции изготовителя спектрометра не указано иное, то градуировку производят в соответствии с 10.3.3.2 – 10.3.3.8.
        2. Приготовление градуировочных растворов и образцов

Готовят градуировочные растворы (ГР-1 – ГР-6) разбавлением хлорсодержащего реактива (3.3.3.2), используя не содержащее хлора белое минеральное масло (3.3.3.4) или другой подходящий разбавитель. Предварительно следует рассчитать массовую долю хлора в хлорсодержащем реактиве и готовить градуировочные растворы с учетом этого значения. При необходимости можно приготовить промежуточный раствор хлорсодержащего реактива в разбавителе с массовой долей хлора 200 млн-1 (ррm, мкг/г), а градуировочные растворы готовить путем дальнейшего разбавления приготовленного промежуточного раствора.

Рекомендуемые величины массовой доли хлора в градуировочных растворах приведены в Таблице 2.

**Таблица 2**

**Рекомендуемые величины массовой доли хлора в градуировочных растворах**

|  |  |
| --- | --- |
| **ШИФР ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА** | **МАССОВАЯ ДОЛЯ ХЛОРА В ГРАДУИРОВОЧНОМ РАСТВОРЕ, МЛН-1 (PPM, МКГ/Г)** |
| ГР-1 | 0 (разбавитель без добавления хлора) |
| ГР-2 | 2 |
| ГР-3 | 5 |
| ГР-4 | 10 |
| ГР-5 | 20 |
| ГР-6 | 30 |

При вычислении массовой доли хлора в приготовленных градуировочных растворах *C*Cl, млн-1 (ррm, мкг/г) следует учитывать возможное содержание хлора в разбавителе по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

где:

*mХСР* – масса хлорсодержащего реактива, г;

*СХСР* – массовая доля хлора в хлорсодержащем реактиве, млн-1 (ppm, мкг/г);

*mразб* – масса разбавителя, г;

*Сразб* – массовая доля хлора в разбавителе, млн-1 (ppm, мкг/г).

* + - 1. Приготовление раствора висмута в белом минеральном масле

Для приготовления раствора с массовой долей висмута 5000 млн-1 (ррm, мкг/г) растворяют навеску металлорганического соединения висмута (3.3.3.3) в навеске белого минерального масла. Рассчитывают величину навески металлорганического соединения висмута, исходя из массовой доли висмута в этом соединении, а также необходимой общей массы приготовляемого раствора.

* + - 1. Допускается использовать имеющиеся в продаже градуировочные растворы с величинами массовой доли хлора, соответствующими значениям, приведенным в таблице 2. Если такие растворы уже содержат внесенный внутренний стандарт (3.3.3.3), при их использовании стадию добавления внутреннего стандарта (10.3.3.5) пропускают.
      2. Приготовление градуировочных образцов (ГО-1 – ГО-6)

Добавляют в каждый градуировочный раствор массой не менее   
(10,00±0,01) г навеску внутреннего стандарта (раствор органического соединения висмута в минеральном масле по (10.3.3.3). Масса навески внутреннего стандарта в граммах равна произведению 0,1 на массу градуировочного раствора в граммах, используемого для приготовления градуировочного образца.

* + - 1. Рекомендуется использовать градуировочные образцы сразу после приготовления. Допускается хранить градуировочные образцы в темном прохладном месте в герметично закрытой емкости не более 6 месяцев.
      2. Измеряют интенсивность аналитической линии хлора и висмута каждого градуировочного образца по процедурам, изложенным в разделе 11.3. Полученные данные используют для построения градуировочной характеристики.
      3. Строят градуировочную характеристику, используя программное обеспечение и алгоритмы, предоставленные изготовителем оборудования. Градуировочная зависимость обычно имеет следующий вид:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

где:

*CCl* – массовая доля хлора (органического хлора), млн-1 (ppm, мкг/г);

*k1, k0* – коэффициенты градуировочной зависимости;

*ICl* – интенсивность аналитической линии хлора, импульс/с;

*IBi*– интенсивность аналитической линии висмута, импульс/с.

* + - 1. Периодичность градуировки устанавливают в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра.

1. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. **Получение нафты**
      1. В первую очередь проводят испытание для образца нефти без добавления химического реагента (холостое испытание).

В случае получения массовой доли хлорорганических соединений в отогнанном образце нафты ниже измеряемого по методике диапазона (менее 1 ppm для метода 1 и менее 2 ppm для метода 2) образец нефти считается пригодным для проведения испытания с добавлением химического реагента.

В случае получения иного результата холостого испытания необходимо заменить образец нефти на соответствующий данному требованию.

* + 1. Проведение холостого испытания нефти

Во взвешенную с точностью до 0,1 г круглодонную колбу помещают   
(400,0±0,1) г нефти. Допускается использовать другую массу образца нефти при условии отбора достаточного количества нафты для последующих операций.

Для холостого испытания должна использоваться та же проба нефти, что и для эксперимента с реагентом.

* + 1. В колбу помещают 5-6 «кипелок» (3.2.1.11) и присоединяют к аппарату для перегонки. Надевают нагревательный кожух на колбу, обеспечивают надежную фиксацию колбы и кожуха. Электронагревательный кожух присоединяют к регуляторам нагрева. Включают нагрев и начинают перегонку до температуры 204 °С с учетом поправки шкалы термометра и поправки на барометрическое давление.

Нагрев регулируют так, чтобы скорость перегонки составляла приблизительно 5 см3/мин (1 – 2 капли/с).

Продолжают дистилляцию до тех пор, пока показание термометра не достигнет 204 °С, затем прекращают нагревание, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр. Отключают регуляторы температуры и снимают с колбы нагревательный кожух. Протирают снаружи приемный цилиндр. Взвешивают приемный цилиндр с дистиллятом с использованием весов по 3.1.1.3 и записывают массу с точностью до 0,1 г.

* + 1. Прецизионность методов определена только при применении ртутных стеклянных термометров. При применении альтернативных устройств измерения температуры их показания должны быть такими же, как и у ртутных термометров, так как альтернативные устройства измерения температуры могут показывать значения температуры с запаздыванием по сравнению с ртутными стеклянными термометрами, что следует учитывать при установлении выхода фракции нафты и момента окончания перегонки.
    2. Переносят полученную фракцию 204 °С, необходимую для проведения испытания, из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают не менее трех раз равными объемами раствора гидроокиси калия   
       (1 моль/дм3 КОН). Затем промывают фракцию 204 °С не менее трех раз равными объемами воды. Объем раствора гидроокиси калия (1 моль/дм3 КОН) и воды, взятый на одну промывку, равен объему полученной фракции 204 °С, необходимой для проведения испытаний. При промывании гидроокисью калия удаляют сероводород, промывание водой удаляет следы неорганических хлоридов, которые попали во фракцию 204 °С при перегонке нефти или из раствора гидроокиси калия. После промывания фильтруют фракцию 204 °С для удаления остатка водной фазы. Рекомендуется проводить испытание на свежеполученной фракции 204 °С. Хранят полученную фракцию 204 °С в чистой стеклянной емкости с плотно закрытой крышкой.

*Примечание: При необходимости проверку степени удаления сероводорода и других примесей, таких как йод, бром проводят путем добавления к третьей порции воды, используемой для промывки фракции 204 °С, нескольких капель 0,1 М раствора азотнокислого серебра. Потемнение свидетельствует о наличии сероводорода. В этом случае необходимо повторить промывку фракции 204 °С раствором гидроокиси калия 1 моль/дм3 до полного удаления сероводорода, затем промывку водой. Появление белого осадка свидетельствует о наличии хлора. Появление желтого осадка свидетельствует о наличии йода, брома. Появление черно-коричневого осадка свидетельствует о щелочной среде. В этом случае необходимо повторить промывку фракции 204 °С водой. После промывания фильтруют фракцию 204 °С для удаления остатка водной фазы.*

* + 1. Для определения массовой доли хлорорганических соединений методом 1 определяют плотность нафты при комнатной температуре, взвешивая 10,0 см3 в мерной колбе вместимостью 10 см3, значение массы округляют до 0,1 г.

Допускается для определения плотности нафты применять плотномер (в том числе автоматический) по п. 3.1.2.4, используя образец указанного объема или рекомендуемого изготовителем плотномера. В случае применения плотномера плотность измеряют при температуре 20 °С.

* + 1. Проводят испытание полученного образца нафты в соответствии с методом 1 или методом 2.
    2. Приготовление образца нефти с химическим реагентом

В случае получения удовлетворительного результата при проведении холостого испытания используют данный образец нефти для испытания с добавлением химического реагента.

* + - 1. Для нефтерастворимых реагентов:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают 4 г химического реагента и 396 г нефти (3.3.1.9) или модельной нефти (3.3.1.10). Взвешивание проводят с точностью до 0,1 г.

Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента с учетом того, что должна использоваться та же общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка реагента должна составлять (1,0±0,1) % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

* + - 1. Для водорастворимых реагентов:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают 2–4 г химического реагента и 396–398 г нефти (3.3.1.9) или модельной нефти (3.3.1.10). Взвешивание проводят с точностью до 0,1 г (общая масса образца нефти для испытания с добавлением химического реагента должна быть равна массе нефти, взятой для холостого испытания).

Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента, при этом дозировка реагента должна составлять от 0,5 % до 1,0 % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

Для реагентов, содержащих в своем составе воду, может наблюдаться нестабильность перегонки при использовании нефти по п. 3.3.1.9, что требует дополнительной осторожности при проведении испытаний. Для таких реагентов рекомендуется проведение испытания с использованием модельной нефти по п. 3.3.1.10 и/или изменение соотношения реагент/нефть (модельная нефть). При этом минимальная дозировка реагента составляет 0,5 % масс.

* + - 1. Для водорастворимых реагентов твердой товарной формы:

Допускается дозирование в нефть как в чистом виде (сухое вещество), так и в виде водного раствора.

При дозировании в растворенном виде готовят раствор исследуемого реагента в воде с концентрацией 300 г/л в количестве, достаточном для выполнения испытаний. В случае более низкой растворимости реагента в воде готовят раствор с максимальной концентрацией при (20±4) °С.

Во взвешенную круглодонную колбу помещают 2–4 г водного раствора химического реагента или 1,2 г химического реагента в чистом виде, и   
396–399 г нефти (3.3.1.9) или модельной нефти (3.3.1.10). Взвешивание проводят с точностью до 0,1 г (общая масса образца нефти для испытания с добавлением химического реагента должна быть равна массе нефти, взятой для холостого испытания).

Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента, при этом дозировка должна составлять от 0,5 % до 1,0 % масс. раствора реагента (ввод в растворенном виде) или   
(0,3±0,1) % масс. реагента в чистом виде. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

При дозировании водорастворимых реагентов твердой товарной формы в нефть в виде водного раствора, может наблюдаться нестабильность перегонки при использовании нефти по п. 3.3.1.9, что требует дополнительной осторожности при проведении испытаний. Для таких реагентов рекомендуется проведение испытания с использованием модели нефти по п. 3.3.1.10 и/или изменение соотношения реагент/нефть (модель нефти). При этом минимальная дозировка реагента составляет 0,5 % масс.

* + - 1. Для полимерных суспензионных реагентов и твердых веществ, используемых как нерастворимые осадки:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают 4 г химического реагента и 396 г нефти (3.3.1.9) или модельной нефти (3.3.1.10). Взвешивание проводят с точностью до 0,1 г.

Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента с учетом того, что должна использоваться та же общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка реагента должна составлять (1,0±0,1) % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

* + 1. Проведение испытания с реагентом

Проводят испытания образца нефти с химическим реагентом, приготовленным по п. 12.1.8, аналогично холостому (11.1.3-11.1.7).

* 1. **Метод 1**
     1. Проверяют готовность системы к измерению, анализируя стандартный раствор с известным содержанием хлора (3.3.2.7), который рекомендуется анализировать каждые 4 ч.

11.2.2. Микрошприц по 3.1.2.2 аккуратно, чтобы не образовалось пузырьков, заполняют приблизительно 30–40 мм3 стандартного раствора. Затем перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке, кратной 5 мм3, и записывают объем жидкости в шприце. После введения образца записывают объем оставшейся жидкости в шприце и вычисляют объем введенного образца по разности объемов.

Допускается для определения массы введенной пробы измерять массу шприца до и после введения пробы. Этот метод обеспечивает большую прецизионность (сходимость) результатов, чем метод дозирования объема, только при применении весов, обеспечивающих взвешивание с погрешностью не более ± 0,01 мг и аккуратного обращения со шприцем для получения воспроизводимых результатов взвешивания.

Примечание – Для указанных целей используют весы специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,01 мг.

11.2.3. Образец вводят в трубку для пиролиза со скоростью не более   
0,5 мм3/с.

11.2.4. Проводят измерения стандартного раствора не менее трех раз.

11.2.5 Система считается готовой к измерениям, если результаты определения содержания хлора составляют не менее 85 % от значения, установленного для стандартного раствора.

* + 1. Перед проведением испытаний проверяют систему, проводя холостой опыт с изооктаном.

Вычитают значение результата холостого опыта из значения результатов, полученных как для испытуемого образца, так и стандартного раствора.

Как правило, значение в холостом опыте при проверке системы составляет менее 0,2 млн-1 (ppm, мкг/г) хлорида при однократном проведении холостого опыта.

* + 1. При содержании хлоридов менее 5 млн-1 (ррm, мкг/г) на результат испытания существенное влияние оказывает значение, полученное в холостом опыте «игла – мембрана». Для повышения прецизионности результатов вставляют иглу шприца в зону сжигания системы ввода и ожидают окончания титрования возмущения, вызванного проколом мембраны и испарением остатков жидкости в игле, затем испытывают образец.
    2. После выхода системы в рабочий режим проводят измерение массовой доли хлорорганических соединений по п.п. 11.2.1 – 11.2.2 образца нафты, полученного в ходе холостого испытания. Измерения проводят не менее двух раз.
    3. В случае получения результата «менее 1 ppm» проводят испытание образца нефти с добавлением химического реагента по п.11.2.4.

При получении результата измерений равного или более 1 ppm для испытания химического реагента необходимо использовать другой образец нефти (или «модели нефти»).

* + 1. Для проб с концентрацией хлора более 25 млн-1 (ррm, мкг/г) допускается вводить 5,0 мм3 образца.
  1. **Метод 2**
     1. После выхода спектрометра в рабочий режим проводят измерение массовой доли хлорорганических соединений образца нафты, полученного в ходе холостого испытания.
     2. Смешивают пробу свежеотогнанной и промытой нафты массой не менее (10,00±0,01) г с навеской внутреннего стандарта (10.3.3.3) массой   
        (1,000±0,001) г.

Примечание – Масса внутреннего стандарта должна быть равна произведению 0,1 на массу образца, используемого для анализа.

* + 1. Подготовленную пробу нафты с введенным внутренним стандартом помещают в две кюветы согласно инструкции на конкретный спектрометр.

После заполнения кюветы следует убедиться в отсутствии пузырьков воздуха и подтекания образца, при их обнаружении следует взять новую кювету и заполнить ее новой порцией образца. Испытание проводят в течение короткого времени после заполнения кюветы.

* + 1. Устанавливают кюветы с пробами в спектрометр (в пучок первичного излучения) в соответствии с инструкцией изготовителя.
    2. Вместе с двумя образцами пробы устанавливают образец для учета дрейфа. Учитывают дрейф автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
    3. Измерение интенсивности аналитических линий хлора, серы и висмута, а также вычисление массовой доли органических хлоридов проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
    4. Если содержание серы в образце нафты превышает 0,5 % масс. рекомендуется применять корректировку результатов определения массовой доли органических хлоридов на содержание серы, которую проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
    5. В случае получения результата «менее 2 ppm» проводится испытание образца нефти с добавлением химического реагента по п.п. 11.3.2 – 11.3.7.

При получении результата измерений равного или более 2 ppm для испытания химического реагента необходимо использовать другой образец нефти (или «модель нефти»).

* + 1. Образцы контроля качества следует готовить точно таким же образом, как образцы неизвестного состава.

1. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. **Метод 1**
      1. Массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) во фракциях нафты, полученных при холостом испытании (*X*хол. i, млн-1 (ррm, мкг/г)) и испытании с реагентом (*X*реаг *i*, млн-1 (ррm, мкг/г)), рассчитывают в соответствии с 12.1.2 или 12.1.4.
      2. Для микрокулонометров, на которых снимают показания непосредственно в нанограммах хлорида, массовую долю хлорорганического соединения, млн-1 (ррm, мкг/г) вычисляют по формулам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

или

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

где: *А –* показание по шкале анализатора для испытуемого образца;

*В* – показание по шкале анализатора в холостом опыте с изооктаном;

*Vо, Vхол,* – введенный объем испытуемого образца и образца при холостом испытании с изооктаном соответственно, мм3;

*ρо, ρхол* – плотность испытуемого образца и образца при холостом испытании с изооктаном соответственно, г/см3 вычисляют по формуле (9);

*mo, mхол* – масса испытуемого образца и образца при холостом испытании с изооктаном соответственно, мг;

*К* – коэффициент пересчета, т. е. содержание хлорорганических соединений в стандартном образце, деленное на его известное содержание минус показания холостого испытания системы с изооктаном.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

где:

*В1 –* показание по шкале анализатора для стандартного раствора хлорбензола;

*Vс* – введенный объем стандартного раствора соответственно, мм3;

*ρс* – плотность стандартного раствора, г/см3;

*Сс* – концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола, мг/дм3.

* + 1. Плотность ρ, г/см3, вычисляют по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

где:

*m –* масса образца, г;

*V* – объем образца, см3.

* + 1. При использовании микрокулонометров с непрерывной записью сигнала на регистрирующем устройстве массовую долю хлорорганического соединения, млн-1 (ррm, мкг/г) вычисляют по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

где:

*S* – площадь в соответствующих единицах, указанных в инструкции к аппарату;

*П* – сигнал, характеризующий чувствительность записывающего устройства по полной шкале, мВ;

*0,367* – коэффициент, равный

*R* – сопротивление, Ом;

*Y* – площадь, эквивалентная отклику регистрирующего устройства по всей шкале в секунду, измеряемая в единицах площади в секунду;

*M* – масса образца, г;

*К* – коэффициент пересчета;

*В* – показания холостого испытания системы с изооктаном, млн-1 (ppm, мкг/г) хлорида.

* + 1. В случае получения результата «менее 1 ppm» для холостой пробы () проводят проверку приемлемости для двух результатов измерений массовой доли хлорорганических соединений в пробе с химическим реагентом. Результаты измерений считают приемлемыми, если значение расхождения не превышает значения предела повторяемости *r*, млн-1 (ррm, мкг/г) которое вычисляют по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

где:

*X реаг 1*, *Xреаг 2* – результаты определения массовой доли хлорорганических соединений в образце нафты полученные в условиях повторяемости, млн-1 (ppm, мкг/г);

*r* – значение предела повторяемости по таблице 1, млн-1 (ppm, мкг/г).

* + 1. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух единичных измерений, удовлетворяющих условию по п. 12.1.5.
    2. При несоответствии полученных результатов измерений требованию приемлемости проводят дополнительные определения (не более трех). Проверяют приемлемость результатов двух измерений, удовлетворяющих условию по п. 12.1.5.
    3. Если в серии из пяти измерений удовлетворительные результаты не получены, то необходимо выявить и устранить причины появления неприемлемых результатов и повторить определения до получения приемлемых согласно п. 12.1.5.
    4. На основании полученного значения делают заключение о присутствии или отсутствии хлорорганических соединений в химическом реагенте.
       1. В случае получения результата «менее 1 ppm» делается вывод об отсутствии хлорорганических соединений (органических хлоридов) в химическом реагенте.
       2. В случае получения результата, равного или более 1 ppm, делают вывод о присутствии хлорорганических соединений (органических хлоридов) в химическом реагенте.
  1. **Метод 2**
     1. Вычисляют массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) в нафте (*X*хол, млн-1 (ррm, мкг/г)) и в пробе нафты, полученной из нефти с добавлением химического реагента (*X*реаг *i*, млн-1 (ррm, мкг/г)) автоматически по градуировочной характеристике.
     2. В случае получения результата «менее 2 ppm» для холостой пробы () проводят проверку приемлемости для двух результатов измерений массовой доли хлорорганических соединений в пробе с химическим реагентом. Результаты измерений считают приемлемыми, если значение расхождения не превышает значения предела повторяемости *r*, млн-1 (ррm, мкг/г), которое вычисляют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (12) |

где:

*X*реаг 1, *X*реаг2 – результаты определения в условиях повторяемости, млн-1 (ppm, мкг/г);

*r* – значение предела повторяемости по таблице 1, млн-1 (ppm, мкг/г).

* + 1. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух единичных определений, удовлетворяющих условию по п. 13.2.2.
    2. При несоответствии полученных результатов измерений требованию приемлемости проводят дополнительные определения (не более трех). Проверяют приемлемость результатов двух измерений, удовлетворяющих условию по п. 12.2.2.
    3. Если в серии из пяти измерений удовлетворительные результаты не получены, то необходимо выявить и устранить причины появления неприемлемых результатов, выполнить, при необходимости, переградуировку или корректировку градуировочного графика и повторить определения до получения приемлемых согласно п. 12.2.2.
    4. На основании полученного значения делают заключение о присутствии или отсутствии хлорорганических соединений (органических хлоридов) в химическом реагенте.
       1. В случае получения результата «менее 2 ppm» делают вывод об отсутствии хлорорганических соединений (органических хлоридов) в химическом реагенте.
       2. В случае получения результата, равного или более 2 ppm, делают вывод о присутствии хлорорганических соединений (органических хлоридов) в химическом реагенте.

1. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Результаты измерений массовой доли хлорорганических соединений в химических оформляют протоколом, форма которого принята в организации (в лаборатории).
   2. Протокол испытаний должен содержать:

* дату проведения испытаний;
* идентификацию образца;
* метод испытаний – 1 или 2;
* массовую долю хлорорганических соединений в образце нафты, полученном из нефти с добавлением химического реагента, млн-1 (ppm, мкг/г).
  1. Результат измерения массовой доли хлорорганических соединений в образце нафты, полученном из нефти с добавлением химического реагента округляют до первого десятичного знака.
  2. Если полученное значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нафты находится ниже (выше) нижнего (верхнего) предела диапазона измерений согласно таблице 1, то результат измерений записывают в виде «менее» («более») или знака «<» («>») и указывают нижнюю (верхнюю) границу диапазона измерений массовой доли хлорорганического соединения в образце нафты.

1. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения оперативного контроля прецизионности процедуры измерений.
   2. Контроль качества результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Контроль проводят с использованием рабочих проб.

Для контроля показателя промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности проводят испытания пробы для контроля (рабочей пробы) в соответствии с настоящим документом в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время», «оператор» (,)

Результат контрольной процедуры Rk рассчитывают по формуле:

, (13)

где:

и – результаты измерений в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время», «оператор».

Процедуру признают удовлетворительной при реализации решающего правила

(14)

где:

*RL* – предел внутрилабораторной прецизионности (по Таблице 1).

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры по их устранению.

* 1. Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Контролируемый период и количество испытаний для оценки показателей качества методики устанавливают в соответствии с требованиями РМГ 76.

1. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем приложении использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

1. ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
2. ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
3. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
4. ГОСТ 12.1.007-79\* Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
5. ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
6. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.
7. ГОСТ 12.4.021-75\* Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.
8. ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия.
9. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
10. ГОСТ 2477-2014 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
11. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
12. ГОСТ 2768-84 Ацетон технический. Технические условия.
13. ГОСТ 3885-73 Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.
14. ГОСТ 4517-2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
15. ГОСТ 10227-86 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия.
16. ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
17. ГОСТ 12524-78 Бумага. Метод определения содержания свободного хлора.
18. ГОСТ 26377-84 Растворители нефтяные. Обозначение.
19. ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.
20. ГОСТ 31873-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб.
21. ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.
22. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
23. ГОСТ Р 57036-2016 Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении.
24. РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
25. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95\*.

*Примечание: При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.*