

Меркаптановая и сероводородная сера. ГОСТ 17323

ГОСТ 17323. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием.

Методика определения сероводородной и меркаптановой серы в нефтепродуктах на автоматическом титраторе АТ-500N производства компании Киото Электроникс, Япония.

1. Подготовка титратора к работе.

Подготовьте титратор к работе согласно «Краткой инструкции по работе на титраторе АТ-500N» (далее – КИТ АТ-500N).

2. Процедура анализа.

Проводят анализ в соответствии с пп. 3.1 – 3.4 по методу определения окончания титрования по точке перегиба (см. табл. 2).

3.1. Рекомендации по проведению титрования.

- оборачивайте стакан черной бумагой при титровании образца во избежание воздействия света;
- помещайте сверху на стакан тонкую оберточную полиэтиленовую пленку при титровании образца, сделав в ней отверстия для электродов и подающего наконечника, либо ставьте титратор в вытяжной шкаф во избежание вдыхания вредных веществ при титровании;
- с одной стороны, титрование должно проходить достаточно быстро для того, чтобы избежать окисления компонентов образца кислородом воздуха, а, с другой стороны, оно должно быть достаточно продолжительным для того, чтобы опознать точки перегиба, соответствующие сероводороду и меркаптановой сере;
- для очистки образца от сероводорода рекомендуется применять ацетат цинка, так как рекомендуемая в нормативных документах ГОСТ 17323, ASTM D3227 и т. д. соль кадмия чрезвычайно опасна для человека. При проведении операции очистки ацетат цинка берут в тех же количествах, указанных в ГОСТ 17323, ГОСТ Р 52030, ASTM D3227, что и соль кадмия;
- возможно использование двух видов растворителей при титровании: щелочного и кислого. Щелочной применяется, когда

в образце присутствуют меркаптаны с низким молекулярным весом (обычно обнаруживаются в бензине), которые теряются из раствора при применении кислого растворителя. Кислый применяется для определения меркаптанов с более высоким молекулярным весом (обычно встречаются в керосинах, авиационных турбинных топливах и дистиллятных топливах) для достижения более быстрого равновесия между последовательными добавками титранта. Их приготовление описано в ГОСТ 17323, ГОСТ Р 52030 и ASTM D3227.

3.2. Определение истинной молярности или титра титранта.

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 1 (метод № 4 или №7, в зависимости от используемого нормативного документа, см. указанную таблицу), в том числе массу стандартного вещества для определения истинной молярности или титра титранта (п. 7 КИТ АТ-500N).

Рис. 1. Кривая титрования при определении истинной молярности или титра титранта.

3.3. Проведение холостого опыта (определение фона).

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 1 (метод № 5 или №8, в зависимости от используемого нормативного документа, см. указанную таблицу), в том числе полученное значение истинной молярности или титра титранта (п. 5 КИТ АТ-500N).

3.4. Анализ образца.

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2, в том числе полученное значение истинной молярности или титра титранта (п. 5 КИТ АТ-500N) и фона (п. 6 КИТ АТ-500N), а также массу пробы (п. 7 КИТ АТ-500N).

Проводится полное титрование образца в режиме, в котором титрование завершается лишь по израсходованию всего объема титранта из бюретки («Titration > Titr.Form > Full»). Если при этом 1-2 первые точки перегиба не опознаются, то следует провести повторное титрование, в программе которого задается, что титрант добавляется порциями по 0,02 мл. Затем проводится процедура очистки образца от сероводорода, после чего проводится титрование очищенного образца в режиме «EP stop» («Titration > Titr.Form > EP stop») до определения двух точек перегиба, рассчитываемых по формуле для определения меркаптановой серы. Значение последней точки перегиба принимается за искомое количество меркаптановой серы, а

значение точки (точек) эквивалентности, рассчитанной по формуле для определения сероводорода (или сумма значений точек перегиба), исчезнувшей (исчезнувших) после очистки от сероводорода, принимается за искомое количество сероводородной серы.

Рис. 2. Кривая титрования при анализе образца, не содержащего сероводород (ГОСТ 17323, метод Б).

Рис. 3. Кривая титрования при анализе образца, содержащего сероводород (ГОСТ 17323, метод Б).

3.Прочая информация о методике.

Описание	Определение содержания сероводорода, а также меркаптановой серы в нефтепродуктах.
Принцип	Титрование образца раствором нитрата или аммиаката серебра.
Особенности	<p>1 - В методе А ГОСТ 17323 предлагается применять пару хлорсеребряный-сульфидсеребряный электрод, что является ошибкой, так как приводит к завышению результатов, ввиду чего рекомендуется применять пару стеклянный-сульфидсеребряный электрод, как и в методе Б ГОСТ 17323.</p> <p>2 - В методе А ГОСТ 17323 декларируется возможность определения сероводородной и меркаптановой серы, в методе Б ГОСТ 17323 – только меркаптановой серы. В случаях, когда количества сероводорода и меркаптановой серы в образце несопоставимы, описываемая в методе А ГОСТ 17323 попытка определения сероводорода путем вычитания значений меркаптановой серы до и после удаления сероводорода из образца является некорректной.</p> <p>3 - В методе А ГОСТ 17323 титрант – аммиакат серебра, и в растворитель аммиак не добавляется, в методе Б ГОСТ 17323 титрант - нитрат серебра, и в растворитель аммиак не добавляется.</p> <p>4 - При титровании сложных образцов может быть определено до 4 точек перегиба.</p>
Основное оборудование	Титратор АТ-500N со стандартным предусилителем STD-510 с бюреткой на 10 мл из темного стекла. Электроды аргентитный (возможно применение М-371) и Н-171.
Метод	Осадительное титрование (аргентометрия)
Основные параметры метода	См. таблицу параметров (табл. 2). Обзор общих принципов ввода данных в память титратора – см. п. 2 КИТ АТ-500N.
Расчет	<i>1.Расчет титра титранта по методу А ГОСТ 17323.</i>

$$T = (5 \cdot m \cdot 0,1931) / V$$

T – титр титранта (раствора аммиаката серебра), г/мл;

V – объем титранта, израсходованный на титрование, мл;

m – масса стандартного вещества для определения титра, г.

2. Расчет содержания меркаптановой серы по методу А, ГОСТ 17323.

$$S = (V \cdot T) / m$$

S – массовая доля меркаптановой серы, %;

T – титр титранта (раствора аммиаката серебра), г/мл;

V – объем титранта, израсходованный на титрование меркаптановой серы в топливе, не содержащем сероводорода, мл;

W – масса образца, г;

f – коэффициент поправки раствора КОН;

3. Расчет истинной молярности титранта по методу Б ГОСТ 17323.

$$c = (5 \cdot m) / (L \cdot V)$$

c – истинная молярность титранта (раствора AgNO_3), моль/л;

V – объем титранта, израсходованный на титрование, мл;

L – молярная масса йодида калия (166), г/моль;

m – начальная масса стандартного вещества (йодида калия) для определения истинной молярности (около 17), г.

4. Расчет содержания меркаптановой серы по методу Б ГОСТ 17323.

$$S_1 = (0,3206 \cdot (V - V_0) \cdot c) / m$$

S_1 – массовая доля меркаптановой серы, %;

V – объем титранта, израсходованный на титрование меркаптановой серы в топливе, не содержащем сероводорода, мл;

V_0 – объем титранта, израсходованный на титрование при холостом опыте, мл;

c – истинная молярность титранта (раствора AgNO_3), моль/л;

	<p>m – масса образца, г.</p> <p><i>5. Расчет содержания сероводорода по UOP 163 (может пригодиться при работе с ГОСТ 17323).</i></p> $S_2 = (0,1603 \cdot (V - V_0) \cdot c) / m$ <p>S_2 – массовая доля сероводорода, %;</p> <p>V – объем титранта, израсходованный на титрование меркаптановой серы в топливе, не содержащем сероводорода, мл;</p> <p>V_0 – объем титранта, израсходованный на титрование при холостом опыте, мл;</p> <p>c – истинная молярность титранта (раствора $AgNO_3$), моль/л;</p> <p>m – масса образца, г.</p>
Ссылки	<ol style="list-style-type: none"> 1. Руководство к титратору АТ-500N. 2. ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием. 3. ASTM D3227-04a. Стандартный метод определения содержания серы (тиольной, меркаптановой) в бензине, керосине, топливах для авиационных турбин и топливах-дистиллятах (потенциометрический метод). 4. ГОСТ Р 52030-2003. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. 5. UOP 163. Сероводород и меркаптановая сера в жидких углеводородах. 6. ГОСТ 22387.2-97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. 7. ГОСТ 22985-90. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы. 8. UOP 212. Определение сероводорода, меркаптановой серы и карбонилсульфида в углеводородных газах потенциометрическим титрованием. 9. IP 342. Нефтепродукты. Определение тиольной (меркаптановой) серы в легких и средних дистилляционных топливах. Потенциометрический метод.

Таблица 2. Примерная таблица параметров, вводимых в память титратора АТ-500N.

титранта (<i>Dosing mode</i>)								
<u>Контроль</u> (<i>Control</i>):								
Количество точек эквивалентности № (1-3) (<i>EP № (1-3)</i>)	1	1	2	1	1	3	2	2
Величина усиления (<i>Gain</i>)	1	1	1	1	1	1	1	1
Скорость дозирования (<i>Contr. Speed</i>)	Medium	Slow	Slow	Medium	Slow	Slow	Slow	Slow
Чувствительность детектирования точки перегиба (<i>End sense</i>)	Fix	Fix	Fix	Fix	Fix	Fix	Fix	Fix
Интервал потенциала, после которого производится регистрация данных (<i>Sampling: mV</i>)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Интервал объема, после которого производится регистрация данных (<i>Sampling: ml</i>)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<u>Образец</u>								

Титрационная кривая (<i>Titr curve</i>)	Titr (пример)							
Список данных (<i>Data list</i>)	Off (пример)							
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	Factor		Factor					
Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)	0 (пример)		0 (пример)					
Коэффициент 0 (<i>Coeff. 0</i>)	0,1931		5					
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)	0,2		166					
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>		Blank		Blank				
Номер формулы расчета концентрации для первой точки эквивалентности в меню титратора (<i>Conc. 1 calc. №</i>)		5			5	5	5	

Номер формулы расчета концентрации для второй точки эквивалентности в меню титратора <i>(Conc. 2 calc. №)</i>		5			5	5	5
Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 1 <i>(Conc. 1 EP №)</i>		1			1	1	1
Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 2 <i>(Conc. 2 EP №)</i>		2			2	2	2
Холостой опыт 1: мл <i>(Blank 1: ml)</i>		Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 5			Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8	Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8	Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8
Коэффициент поправки 1 <i>(Factor 1)</i>		Вводится измеренное по методу 4 значение коэффициента			Вводится измеренное по методу 7 значение коэффициента поправки	Вводится измеренное по методу 7 значение коэффициента	Вводится измеренное по методу

		иента поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)			(вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)	нта поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)	Значение коэффициента поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)		3,206			3,206	1,603	3,206
Формула расчета концентрации в точке эквивалентности (<i>EP-data</i>)		Blank-EPn			Blank-EPn	Blank-EPn	Blank-EPn
Холостой опыт 2: мл (<i>Blank 2: ml</i>)		Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 5			Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8	Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8	Вводится значение холостого опыта, представляющее собой результат измерения по методу 8
Коэффициент поправки 2 (<i>Factor 2</i>)		Вводится измеренное по методу 4 значение коэффициента			Вводится измеренное по методу 4 значение коэффициента поправки (вводится	Вводится измеренное по методу 4 значение коэффициента	Вводится измеренное по методу 4

		поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)			программой, будучи введенным один раз пользователем)	поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)	значение коэффициента поправки (вводится программой, будучи введенным один раз пользователем)
Коэффициент 2 (Coeff. 2)		3,206			3,206	1,603	3,206
Формула расчета концентрации в точке эквивалентности (EP-data)		EPn-blank			EPn-blank	EPn-blank	EPn-blank

Примечание: для титратора АТ-500N в качестве коэффициента поправки титранта в методах №№5-6 и №№8-11 в титратор следует вводить значение истинной молярности титранта, полученное в методах №4 и №7 соответственно. В качестве значения холостого опыта в методах №№6 и 9-11 в титратор следует вводить значения холостых опытов, полученных соответственно по методам №№5 и 8.

4. Методы для установки в память титратора.

См. п. 3 КИТ.

Для определения меркаптановой серы по методу Б ГОСТ 17323 (см. примеры в табл. 2):

№ 4 - "S-IM" - определение истинной молярности титранта;

№ 5 - "S-FON-A" - определение фона (холостой опыт);

№ 6 - "S-B/H₂S-pOCH-A" - анализ образца после его очистки от сероводорода.

Для определения сероводородной и меркаптановой серы по методу А ГОСТ 17323 (см. примеры в табл. 2):

№ 7 - "S-TITR" - определение титра титранта;

№ 8 - "S-FON-B" - определение фона (холостой опыт);

№ 9 - "S-POLN" - анализ образца в режиме «Full» (полный);

№ 10 - "S-H₂S" - определение содержания малых количеств сероводорода;

№ 11 - "S-B/H₂S-pOCH-B" - анализ образца после его очистки от сероводорода.