TERMEX

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗМЕРЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕФТИ МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ В БЕНЗОЛЕ НА УСТАНОВКЕ КРИОН-1

ТКЛШ 2.843.002 РИ

СОДЕРЖАНИЕ

1 Требования к показателям точности измерений 3
2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 3
3 Метод измерений 4
4 Требования безопасности, охраны окружающей среды 4
5 Требования к квалификации операторов 4
6 Требования к условиям измерений 4
7 Подготовка к выполнению измерений 5
7.1 Отбор проб 5
7.2 Подготовка лабораторной посуды 5
7.3 Подготовка весов и установки КРИОН-1 5
7.4 Приготовление растворов 5
8 Выполнение измерений 6
9 Обработка результатов измерений 6
9.1 Получение результата анализа в условиях повторяемости 6
10 Оформление результатов анализа 7
11 Контроль точности результатов измерений 7
11.1 Оперативный контроль процедуры анализа 7
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Перечень ссылочных нормативных документов 9

Настоящие методические рекомендации устанавливают методику измерения молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1.

Методику применяют для измерения молекулярной массы в диапазоне от 100 до 400 г/моль.

Ссылочные нормативные документы приведены в ПРИЛОЖЕНИИ А

1 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, г/моль	Относительное значение предела повторяемости, *r*, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), ±δ, %, при P=0.95
100–400	3	9

2 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

Весы аналитические I (специального) класса точности[1] ГОСТ Р 53228
- предел допускаемой погрешности в диапазоне измерения от 0.01 до 100.00 г не более ±0.001 г;

Установка для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1 (ООО «Термэкс») ТУ 4215-027-44229117-2015

Пипетки стеклянные вместимостью (1.0; 5.0; 25.0) см³ или аналогичные дозирующие устройства ГОСТ 29227 или ГОСТ 29228

Колбы с притертой пробкой вместимостью 25 см³ ГОСТ 1770 или ГОСТ 25336

Бумага фильтровальная ГОСТ 12026

Ватные палочки

Бензол химически чистый ГОСТ 5955

Тетрадекан ТУ 6-09-4466-77

Толуол ГОСТ 5789

[1] Допускается применять другие средства измерения, обеспечивающие требуемую точность.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение молекулярной массы нефти выполняют методом криоскопии с использованием бензола в качестве растворителя. Метод основан на измерении депрессии температуры — разницы температур кристаллизации чистого растворителя и раствора пробы, которая затем используется для расчета молекулярной массы пробы по формуле:

$$M = K \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{G1}{G2} \cdot 1000$$

M — молекулярная масса пробы, г/моль;

K — табличное значение криоскопической постоянной растворителя, °С·г/моль;

ΔT — депрессия температуры, °С;

G1 — масса пробы, г;

G2 — масса растворителя, г.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

! *При выполнении измерений на установке КРИОН-1 проводятся испытания опасных веществ при низких температурах. Лица и организации, использующие эту установку, несут ответственность за разработку дополнительных мер безопасности при работе с этим оборудованием.*

При выполнении измерений молекулярной массы нефти соблюдают следующие требования.

4.1.1 При работе с реактивами соблюдают требования, установленные для работы с токсичными и едкими веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

4.1.2 При работе с электрооборудованием соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019, ГОСТ 12.2.007.0 и руководствами по эксплуатации используемых средств измерения и вспомогательных устройств.

4.1.3 Требования пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускаются лица, изучившие документы ТКЛШ 2.843.002 РЭ «Установка для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1» и ТКЛШ 2.998.518 РЭ «КРИО-ВТ-12. Термостат жидкостный низкотемпературный».

6 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1.1 Приготовление растворов проводят при температуре от плюс 18 до плюс 25 °С, атмосферном давлении от 84.0 до 106.7 кПа и влажности воздуха от 30 до 80%.

6.1.2 Измерение температуры кристаллизации проводят в условиях, рекомендуемых в разделе 1 документа ТКЛШ 2.843.002 РЭ «Установка для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1».

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов проб, подготовку весов и установки КРИОН-1 к работе.

7.1 Отбор проб

Отбор и хранение проб выполняют в соответствии с ГОСТ 2517.

7.2 Подготовка лабораторной посуды

7.2.1 Виалы, пипетки и колбы промывают толуолом, затем бензолом и высушивают при комнатной температуре. Сильно загрязненную посуду предварительно моют хромовой смесью.

7.2.2 Крышки и прокладки в крышках виал многократно очищают ватными палочками, смоченными в толуоле. Процедуру повторяют со свежими ватными палочками, смоченными в бензоле. Сушат крышки и прокладки при комнатной температуре.

7.2.3 Виалы и колбы хранят с плотно закрытыми крышками.

7.3 Подготовка весов и установки КРИОН-1

7.3.1 Подготовку весов и установки КРИОН-1 к работе выполняют в соответствии с их руководствами по эксплуатации.

7.3.2 Включают криостат и задают значение уставки равным 0.0 °C. Ожидают выхода криостата на режим.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Приготовление раствора пробы ведут в следующей последовательности.

Взвешивают пустую чистую колбу с закрытой пробкой, и записывают полученный результат (*m1*). Добавляют в нее приблизительно 0.3 см³ пробы, закрывают, снова взвешивают и записывают результат (*m2*). Добавляют в колбу приблизительно 13 см³ бензола, закрывают, взвешивают и записывают результат (*m3*).

Встряхивают колбу в течении минуты, отбирают 4 см³ раствора и переливают его в чистую виалу. Виалу плотно закрывают крышкой.

Рассчитывают массу пробы как $G1 = m2 - m1$; массу бензола как $G2 = m3 - m2$.

7.4.2 Готовят два раствора пробы в соответствии с 7.4.1.

! *Бензол, используемый для приготовления растворов и в качестве чистого растворителя, должен быть одним и тем же.*

! *Бензол обладает высокой летучестью и гигроскопичностью, соответственно во время приготовления растворов и определения температуры кристаллизации все емкости, содержащие бензол, необходимо держать герметично закрытыми.*

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1.1 Перед началом измерений устанавливают на установке КРИОН-1 значение температуры переохлаждения равным плюс 3.0 °С.

8.1.2 В чистую виалу добавляют 4 см³ бензола и выполняют измерение температуры кристаллизации растворителя в соответствии с разделом «Измерение температуры кристаллизации растворителя» руководства по эксплуатации установки КРИОН-1.

8.1.3 Измеряют температуру кристаллизации приготовленного раствора пробы в соответствии с разделом «Измерение температуры кристаллизации раствора испытуемого вещества» руководства по эксплуатации установки КРИОН-1. По окончании измерения выводят на дисплей и записывают значение депрессии температуры (ΔT).

8.1.4 Если полученное значение депрессии температуры меньше 0.3 °С или больше 0.8 °С, то растворы пробы готовят повторно, пропорционально скорректировав навеску пробы так, чтобы значение депрессии температуры приблизилось к значению 0.5 °С. После чего заново выполняют измерение. Например, если полученное значение депрессии температуры равно 0.285 °С, то при повторном приготовлении растворов данной пробы, берут не 0.3 см³ пробы, $(0.5℃ \cdot 0.3см^3)/0.285℃ = 0.5\ см^3$ пробы.

8.1.5 Повторяют 8.1.3 для оставшегося раствора пробы.

8.1.6 Устанавливают защитную виалу на датчик температуры установки КРИОН-1 и выключают установку.

9 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат единичного измерения рассчитывают по формуле:

$$M = 5.12 \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{G1}{G2} \cdot 1000 \quad (1)$$

где *M* — молекулярная масса пробы, г/моль;

5.12 — криоскопическая постоянная бензола, °С·г/моль;

ΔT — депрессия температуры, °С;

G1 — навеска пробы, г;

G2 — навеска бензола, г.

9.1 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.1.1 В ходе выполнения измерения в соответствии с п. 8 получают два значения (*X1*, *X2*) молекулярной массы пробы в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов единичного измерения, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости (*r*,%) приведено в таблице 1.

9.1.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного измерения *X1* и *X2*:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (2)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных измерений $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r*,%) из таблицы 1:

$$r = 0.01 \cdot (r, \%) \cdot \bar{X} \quad (3)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного измерения не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \leq r \quad (4)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\bar{X}$, рассчитанное по формуле (2).

9.1.3 В противном случае анализ пробы считают недействительным, выявляют и устраняют причины появления неприемлемых результатов, повторно готовят растворы пробы в соответствии с 7.4 и заново выполняют анализ в соответствии с 8.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \qquad P = 0.95$$

где $\bar{X}$ результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ — абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \quad (5)$$

где δ — относительное значение показателя точности методики, приведенное в таблице 1.

11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности отдельно взятой контрольной процедуры).

11.1 Оперативный контроль процедуры анализа

11.1.1 Проведение оперативного контроля.

Оперативный контроль проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Оперативный контроль проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, длительный перерыв и т.д.);

Оперативный контроль осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата контрольной процедуры *Кк* с рассчитанным нормативом контроля *К*. Оперативный контроль предусматривает проведение следующих операций:

- получение результата контрольного измерения;
- расчет результата контрольной процедуры *Кк*;
- расчет норматива контроля *К*;
- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

Оперативный контроль проводится с применением образцов для контроля (ОК), которые готовит исполнитель анализа.

11.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК.

В качестве ОК используют раствор тетрадекана, который готовят в соответствии с 7.4.

Получают результат анализа ОК в соответствии с 9.1.

Результат контрольной *Kк* процедуры рассчитывают по формуле:

$$Kk = \bar{X} - 198.4 \quad (6)$$

где $\bar{X}$ — результат контрольного измерения молекулярной массы ОК;

198.4 — теоретическое значение молекулярной массы тетрадекана.

Норматив контроля *K* равен:

$$K = 18 \quad (7)$$

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|Kk| \leq K \quad (8)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОЧНЫХ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ

Обозначение	Наименование
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29228-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 5955-75	Реактивы. Бензол. Технические условия
ГОСТ 5789-78	Реактивы. Толуол. Технические условия
ГОСТ 12.1.007-76	ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ Р 12.1.019-2009	ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.2.007.0-75	ССБТ. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 2517-85	Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ТУ 6-09-4466-77	Тетрадекан для хроматографии химически чистый
ТУ 4215-027-44229117-2015	Установка для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1. Технические условия