O'z DSt 3274 :2017

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИНИНГ ДАВЛАТ СТАНДАРТИ

Карл Фишер бўйича кулонометрик титрлаш билан нефть маҳсулотлари, сурков мойлари ва қўшилмаларда сувни аниқлашнинг стандарт усули

Расмий нашр

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАНА

Стандартный метод определения воды в нефтепродуктах, смазочных маслах и присадках кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру

Издание официальное

Узбекское агентство стандартизации, метрологии и сертификации

Ташкент

Предисловие

1. РАЗРАБОТАН ООО «Triple Point Engineering».

2. ВНЕСЕН НА УТВЕРЖДЕНИЕ Научно-исследовательским институтом стандартизации, метрологии и сертификации (НИИСМС).

3. УТВЕРЖДЕН постановлением Узбекского агентства стандартизации, метрологии и сертификации (Агентство Узстандарт) от 15.12.2017 № 05-906.

4. Настоящий стандарт является идентичным текстом ASTM D6304:2007 "Стандартный метод определения воды в нефтепродуктах, смазочных маслах и присадках кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру"

4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории Республики Узбекистан публикуется в указателе, издаваемом Агентством "Узстандарт". В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе, издаваемом агентством "Узстандарт".

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории Республики Узбекистан принадлежит Агентству «Узстандарт».

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	IV
1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Сущность метода	2
4	Значение и применение	2
5	Помехи	2
6	Аппаратура	3
7	Реактивы и материалы	3
8	Отбор проб	4
9	Подготовка аппаратуры	4
10	Калибровка и стандартизация	5
11	Проведение испытания. Процедура А (в единицах массы)	5
12	Проведение испытания. Процедура В (в единицах объема)	6
13	Проведение испытания. Процедура С (с вспомогательным испарением воды)	6
14	Проверка контроля качества	6
15	Обработка результатов	7
16	Оформление результатов	8
17	Прецизионность и систематическая погрешность	8
18	Ключевые слова	8
	Приложение (справочное) X1. Рекомендации по выполнению анализа воды методом Карла Фишера	9
	Сводные данные по изменениям	10

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Введение

Настоящий стандарт выпущен под установленным обозначением D6304; номер, идущий непосредственно за обозначением метода, указывает на год первого принятия стандарта или, если он пересматривался, год последнего пересмотра. Номер, взятый в круглые скобки, означает год последнего переутверждения. Буква "эпсилон" над номером (ε) указывает на редакционные изменения, внесенные в текст после последнего пересмотра или переутверждения.

Настоящий стандарт утвержден для применения учреждениями Министерства обороны США.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

КАРЛ ФИШЕР БЎЙИЧА КУЛОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ БИЛАН НЕФТЬ МАҲСУЛОТЛАРИ, СУРКОВ МОЙЛАРИ ВА ҚЎШИЛМАЛАРДА СУВНИ АНИҚЛАШНИНГ СТАНДАРТ УСУЛИ

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ, СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ И ПРИСАДКАХ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ ПО КАРЛУ ФИШЕРУ

STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF WATER IN PETROLEUM PRODUCTS, LUBRICATING OILS, AND ADDITIVES BY COULOMETRIC KARL FISCHER TITRATION

Дата введения 15.12.2017

1. Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на нефтепродукты и углеводороды и устанавливает метод прямого определения воды в диапазоне от 10 до 25000 mg/kg с использованием автоматизированного оборудования для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру. Настоящий метод распространяется также на непрямой анализ воды, термически извлеченной из образцов и с помощью инертного газа перенесенной в кулонометрическую ячейку для титрования по Карлу Фишеру. На результаты метода испытаний влияют меркаптаны, сульфиды (S^- или H_2S), сера и другие компоненты (см. раздел 5).

1.2 Для определения воды в присадках, смазочных материалах, базовых маслах, трансмиссионных жидкостях для автоматических систем, углеводородных растворителях и других нефтепродуктах при проведении испытания по методу Карла Фишера используют коммерчески доступные реактивы. При правильном выборе размера образца этот метод испытаний может быть применен для определения содержания воды в концентрациях от миллиграммов на килограмм до процентов.

1.3 Величины, указанные в единицах системы СИ, считаются стандартными. Иные единицы измерения в стандарте отсутствуют.

1.4 Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение применимости законодательных ограничений перед использованием данного стандарта несет пользователь стандарта.

2. Нормативные ссылки

2.1 Стандарты ACTM:[2]

D1193 Технические условия на воду ЧДА

---

[1] Настоящий метод находится в компетенции Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам, жидким видами топлива и смазочным материалам, и непосредственно в ведении Подкомитета D02.02.10 по твердым осадкам и воде (Руководство по стандартам измерений в нефтяной промышленности API, глава 10.0).

Текущее издание утверждено 15 июля 2007 г. Опубликовано в августе 2007 года. Первоначально утверждено в 1998 году. Предыдущее издание одобрено в 2004 году как D6304–04a$^{\varepsilon 1}$. DOI: 10.1520/D6304-07.

[2] Указанные стандарты ASTM можно найти на сайте ASTM, www.astm.org, или связавшись со службой поддержки ASTM по адресу электронной почты service@astm.org. Информация по *Ежегодному сборнику стандартов ASTM* представлена на странице аннотации к стандарту на сайте ASTM.

6342
15 12 17

D1298 Метод определения плотности, относительной плотности или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов с помощью ареометра

D4052 Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API жидкостей с помощью цифрового плотномера

D4057 методика отбора проб нефти и нефтепродуктов вручную

D4177 Методика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов

D5854 методика смешивания и обращения с жидкими пробами нефти и нефтепродуктов

E203 Стандартный метод определения содержания воды с помощью вольюметрического титрования по методу Карла Фишера

3. Сущность метода

3.1 Определенное количество образца вводят в титровальную ячейку кулонометрического аппарата Карла Фишера, в котором на аноде кулонометрически по реакции Карла Фишера выделяется йод. После оттитровывания всей воды избыток йода обнаруживают электрометрическим детектором конечной точки и завершают титрование. На основании реакции стехиометрии 1 моль йода реагирует с 1 молем воды; таким образом, согласно закону Фарадея количество воды является пропорциональным общему количеству потребленного тока.

3.2 Образец для испытания может быть взят по массе или по объему.

3.3 Вязкие образцы могут быть проанализированы с использованием вспомогательного испарителя воды, который нагревает образец в испарительной камере и переносит испаренную воду в титровальную ячейку Карла Фишера с помощью сухого инертного газа-носителя.

4. Значение и применение

4.1 Знать о содержании воды в смазочных маслах, присадках и других подобных продуктах важно при производстве, закупке, продаже или транспортировании нефтепродуктов.

4.2 Присутствие в смазочных маслах влаги может привести к преждевременной коррозии и износу, увеличению эрозии при уменьшенной смазке и преждевременному забиванию фильтров, ослаблению действия присадок и нежелательному уменьшению бактериальной устойчивости.

Таблица 1 - Количество испытуемого образца в зависимости от ожидаемого содержания воды

Ожидаемая концентрация воды	Масса образца, g или ml	Оттитрованная вода, µg
от 10 до 100 mg/kg или µg/ml	3,0	от 30 до 300
от 10 до 500 mg/kg или µg/ml	2,0	от 200 до 1000
от 0,02 до 0,1 %	1,0	от 200 до 1000
от 0,1 до 0,5 %	0,5	от 500 до 2500
от 0,5 до 2,5 %	0,25	от 1250 до 6250

5. Помехи

5.1 Ряд веществ и классов соединений, связанных с конденсацией или реакциями окисления-восстановления, мешает определению воды по Карлу Фишеру. В нефтепродуктах наиболее часто вредное влияние оказывают меркаптаны и сульфиды. При содержании серы менее 500 mg/kg влияние этих соединений незначительно для содержания воды более 0,02 % масс. Для получения дополнительной информации по веществам, которые влияют на определение воды методом титрования по Карлу Фишеру, следует обратиться к методу испытания ASTM E203. Некоторое влияние веществ типа кетонов может быть устранено при использовании соответствующих реактивов.

O'z DSt
O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH VA
METROLOGIYA AGENTLIGI
MILLIY LABORATORIYA

5.2 Влияние меркаптанов и сульфидов на результаты определения воды в диапазоне от 10 до 200 mg/kg методом титрования по Карлу Фишеру не было определено экспериментально. При таких низких концентрациях воды влияние меркаптана и сульфида может быть существенным при концентрации серы более 500 mg/kg.

5.3 Полезные рекомендации для получения надежных результатов даны в приложении X1.

6. Аппаратура

6.1 Аппарат Карла Фишера (с использованием электрометрической точки конца титрования) - В продаже представлено достаточное количество автоматических кулонометрических титраторов Карла Фишера в сборе с титровальной ячейкой, платиновыми электродами, магнитной мешалкой и блоком управления. Работы с этими устройствами проводят в соответствии с инструкцией изготовителя и не приведены в настоящем стандарте.

6.1.1 Вспомогательные устройства к испарителю воды - В продаже представлен и доступен ряд вспомогательных устройств для автоматического испарителя вод. Работы с этими устройствами проводят в соответствии с инструкциями изготовителя и не приведены в настоящем стандарте.

6.2 Шприцы - Образец легче всего вводить в ячейки для титрования калиброванными стеклянными шприцами с наконечниками Люэра и иглами для подкожных инъекций такой длины, чтобы погрузиться ниже поверхности анодного раствора в ячейке при вводе через мембрану в отверстие для ввода пробы. Отверстия от игл будут сохраняться недолго, но достаточно для того, чтобы избежать проблем, являющихся результатом противодавления или блокирования во время отбора образца. Предлагается использовать следующие шприцы:

6.2.1 Шприц вместимостью 10 µl с иглой достаточной длины, чтобы погрузить ее ниже поверхности анодного раствора в ячейке, когда шприц вставлен через перегородку впускного окна и отградуирован для получения данных с точностью до 0,1 µl или более. Этот шприц может быть использован, чтобы точно ввести небольшое количество воды для проверки реактива, как описано в разделе 10.

6.2.2 Как указано в таблице 1, используют шприцы следующих объемов 250 µl с точностью до 10 µl; 500 µl с точностью до 10 µl; 1 ml с точностью до 0,01 ml; 2 ml с точностью до 0,01 ml; 3 ml с точностью до 0,01 ml. Рекомендуется использовать качественный шприц из газонепроницаемого стекла с плунжером из тетрафторуглерода (фторопласта).

7. Реактивы и материалы

7.1 Чистота реактивов - Во всех испытаниях должны быть использованы химически чистые реактивы. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать ТУ Комитета по аналитическим реактивам Американского общества химиков,[3] если такие ТУ можно получить. Можно использовать реактивы другой степени чистоты с подтверждением, что эти реактивы характеризуются достаточно высокой степенью чистоты, чтобы разрешить их использование без снижения точности определения.

7.2 Чистота воды - Если не указано иное, то под термином "вода" подразумевается вода ЧДА, соответствующая типу II по ASTM D1193.

---

[3] Химические реактивы, требования Американского общества химиков, American Chemical Society, Washington, DC. Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского общества химиков, см. в *Annual Standards for Laboratory Chemicals (Стандарты чистоты лабораторных реактивов)*, BDH Ltd., Poole, Dorset, Великобритания, и *United States Pharmacopeia and National Formulary (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник)*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

7.3 Ксилол, химически чистый, с содержанием воды не более 100-200 mg/kg, осушенный с помощью молекулярных сит (Предупреждение - Огнеопасен. Дымит).

7.4 Реактив Карла Фишера - Имеющийся в продаже реактив для кулонометрического титрования по методу Карла Фишера.

7.4.1 Анодный раствор - Смесь по объему: шесть частей анодного раствора Карла Фишера и четыре части ксилола, х.ч. Должен быть использован свежеприготовленный анодный раствор Карла Фишера. Могут быть использованы другие пропорции анодного раствора и ксилола, определенные для конкретных реактивов, аппаратуры и испытуемого образца. Для некоторых образцов ксилол не используют (Предупреждение - Ксилол огнеопасен, токсичен при вдыхании и приеме внутрь или при проникновении через кожу).

Примечание 1 - Вместо ксилола можно использовать толуол. Однако данные по прецизионности, приведенные в разделе 17, были получены при использовании ксилола.

7.4.2 Катодный раствор - Используют готовый стандартный катодный раствор Карла Фишера. Может быть использован и свежеприготовленный раствор (Предупреждение - Огнеопасен, может привести к летальному исходу. При вдыхании, приеме внутрь или при проникновении через кожу - канцероген).

7.4.3 Если испытуемый образец содержит кетон, используют имеющиеся в продаже реактивы, которые должны быть специально подготовлены для использования в присутствии кетонов.

Примечание 2 - Некоторые лаборатории добавляют кетон в качестве подавляющего реактива как часть их стандартной аналитической методики, в то же время лаборатории часто не знают, содержит ли образец кетон.

7.5 Гексан, х.ч., с содержанием воды не более 100-200 mg/kg, высушенный с помощью молекулярных сит (Предупреждение - Огнеопасен. Пары вредны).

7.6 Белое минеральное масло, также называемое вазелиновым маслом или минеральным маслом, х.ч.

7.7 Молекулярное сито 5 А, с размером отверстий от 8 до 12 ячеек.

8. Отбор проб

8.1 Отбор проб осуществляют в контейнер, если необходимо сохранить все компоненты для получения представительного образца испытуемого продукта из любого трубопровода, резервуара или другой системы и представления пробы в лабораторию или для испытательной аппаратуры для проведения анализа.

8.2 Лабораторный образец - это образец нефтепродукта, представленный в лабораторию или для испытательной аппаратуры для проведения испытания по настоящему методу. Только образцы, отобранные в соответствии с ASTM D 4057 и ASTM D 4177, подготовленные и перемешанные в соответствии с ASTM D 5854, могут считаться типичными лабораторными образцами.

Примечание 3 - Понятие "лабораторный образец" включает в себя также емкости для отбора проб, приемники от автоматических пробоотборников и контейнеры для хранения образцов, использованных в предыдущих анализах.

8.3 Испытуемый образец - это аликвота, полученная от лабораторного образца, для проведения испытаний по настоящему методу. Если испытуемый образец отобрали от общего количества нефтепродукта, его целиком используют при анализе.

8.4 Количество испытуемого образца в зависимости от концентрации воды определяют в соответствии с таблицей 1.

9. Подготовка аппаратуры

9.1 При подготовке и работе аппаратуры для титрования руководствуются инструкциями изготовителя.

9.2 Проводят уплотнения всех соединений сосуда, чтобы предотвратить попадание атмосферной влаги в систему.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
STANDARTLASHTIRISH
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

9.3 Помещают анодный раствор Карла Фишера в анодную (внешнюю) ячейку. Добавляют раствор до уровня, рекомендуемого изготовителем прибора.

9.4 Помещают катодный раствор Карла Фишера в катодную (внутреннюю) ячейку. Добавляют раствор до уровня на 2-3 mm ниже уровня раствора в анодной ячейке.

9.5 Включают аппарат и запускают магнитную мешалку для плавного перемешивания. Остаточная влажность в сосуде для титрования будет оттитрована до достижения конечной точки. Не следует продолжать процесс до установления постоянного фонового режима (или фоновой скорости титрования) и меньше чем максимально рекомендовано изготовителем прибора.

Примечание 4 - Высокий фоновый ток в течение длительного времени может быть из-за влажности на внутренних стенках титровального сосуда. Мягкое встряхивание сосуда (или более грубое перемешивание) удалит влагу с внутренней части сосуда с электролитом. Содержат титратор так, чтобы он сохранял стабильно низкий фоновый ток.

10. Калибровка и стандартизация

10.1 Стандартизация не является необходимой, если при титровании количество воды является прямой функцией общего количества потребленного тока. В процессе титрования эффективность реактива снижается и должна регулярно проверяться введением точно известного количества воды (7.2), которое является представительным для определяемого диапазона концентраций воды испытуемых образцов. Например, можно точно ввести 10000 µg или 10 µl воды, чтобы проверить работу реактива. Проверку осуществляют перед началом работы со свежим реактивом, а затем - после каждых десяти определений (11.3).

11. Проведение испытания. Процедура А (в единицах массы)

11.1 Помещают свежеприготовленные растворы в анодную и катодную ячейки сосуда для титрования и добавляют растворы до уровня, рекомендуемого изготовителем прибора, как описано в разделе 9.

11.2 Добавляют образец испытуемого нефтепродукта в сосуд для титрования, используя следующий способ:

11.2.1 Берут чистый сухой шприц подходящей вместимости (см. таблицу 1 и примечание 5), набирают и удаляют не менее трех порций образца. Немедленно набирают следующую порцию образца, протирают иглу бумажной тканью и взвешивают шприц и его содержимое с точностью до 0,1 mg. Во входное отверстие мембраны вставляют иглу шприца, вводят испытуемый образец иглой, кончик которой находится немного ниже поверхности жидкости, и начинают титрование. Удаляют шприц, вытирают иглу чистой бумажной салфеткой и повторно взвешивают с точностью до 0,1 mg. После достижения конечной точки титрования записывают полученное значение оттитрованной воды в микрограммах.

Примечание 5 - Если концентрация воды в образце неизвестна, желательно начинать испытание с небольшого количества испытуемого образца, чтобы избежать длительности титрования и повышенного расхода реактивов. При необходимости корректируют размер аликвоты.

11.2.2 Когда фоновый ток или скорость титрования вернутся к стабильному состоянию в конце титрования, как указано в 9.5, может быть продолжено введение новых образцов согласно 11.2.1.

11.3 Меняют растворы, когда происходит одно из следующих обстоятельств, а затем повторяют подготовку аппарата по разделу 9.

11.3.1 Постоянно высокий и нестабильный фоновый ток.

11.3.2 Разделения фаз в анодном пространстве или масло покрывает электроды.

11.3.3 Общее количество масла, добавленное в сосуд для титрования, превышает одну четвертую часть объема раствора в анодной ячейке.

11.3.4 Растворы в сосуде для титрования хранятся больше чем одну недели.

O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BOSHQARMASI AGENTLIGI

11.3.5 Прибор показывает сообщения об ошибках, которые прямо или косвенно свидетельствуют о необходимости заменить растворы (электролиты) (см. инструкцию по эксплуатации прибора).

11.3.6 Результат проверки при вводе 10 µl воды превышает (10000 ± 200) µg.

11.4 Тщательно очищают катодное и анодное пространства ксилолом, если сосуд загрязняется продуктом. Никогда не используют ацетон или подобные кетоны. Забивка разделяющей перегородки может вызвать сбой в работе прибора.

11.5 Для продуктов, слишком вязких для введения в шприц, образец помещают в чистую сухую бутыль и взвешивают бутыль с содержимым. Быстро переносят требуемое количество образца в ячейку для титрования подходящими средствами, такими как капельница. Повторно взвешивают бутыль. Титруют образец в соответствии с 11.2.

12. Проведение испытания. Процедура В (в единицах объема)

12.1 Выполняют процедуру А (11.2.1-11.5), отбирая образец по объему вместо массы

Примечание 6. Аликвоту продукта титруют до электрометрической контрольной точки, используя кулонометр Карла Фишера. Описанные в процедуре А стадии выполняют, кроме отмеченных. Метод объемного введения применяют только тогда, когда давление паров и вязкость образца позволяют точно определить его объем.

Примечание 7. Процедура А, в которой используют измерение массы образца испытуемого продукта, является арбитражной процедурой определения воды в жидких нефтепродуктах методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

Примечание 8. Присутствие пузырьков газа в шприце может быть источником погрешности. Тенденция продукта образовывать пузырьки газа зависит от типа продукта и соответствующего давления пара. Объем вязких продуктов трудно измерить с помощью шприца с достаточной точностью.

Примечание 9. Полезные рекомендации для получения надежных результатов приведены в приложении X1.

13. Проведение испытания. Процедура С (с вспомогательным испарением воды)

13.1 Для образцов, которые трудно анализировать с использованием процедур А и В из-за высокой вязкости образцов, влияния матрицы или чрезвычайно малой концентрации воды (например, менее 100 mg/kg), используют испаритель воды, в который добавляют 10 ml белого масла в испаритель. Барботируют через масло сухой газообразный азот со скоростью приблизительно 300 ml/min. Нагревают масло до температуры, рекомендуемой изготовителем прибора данного типа для конкретного продукта.

13.2 Помещают (5,00 ± 0,01) g точно взвешенного вязкого образца в мерную колбу вместимостью 10 ml и доводят до метки осушенным гексаном. Встряхивают образец до полного растворения в растворителе.

Примечание 10 - Все стеклянные части прибора перед использованием должны быть полностью осушены. Даже незначительное количество влаги приведет к искажению результатов испытаний. Проводят несколько предварительных испытаний стандартных растворов с известным содержанием воды для определения, что система работает правильно. Стандартный раствор воды в этиловом спирте должен быть закрыт резиновой мембраной вместо резиновой пробки.

13.3 Вводят 1 ml растворенного образца в блок испарителя. Запускают последовательность операций. Следуют по стадиям от 11.1 по 11.5 процедуры А. После того, как конечная точка будет достигнута, фиксируют количество микрограммов оттитрованной воды по цифровым показаниям прибора.

14. Проверка контроля качества

14.1 Контролируют работу прибора или процедуры ежедневно, анализируя образец контроля качества (образец QC), который является представительным для обычно анализируемых образцов. Частота проверки качества должна быть увеличена, если регулярно

O'z STANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH

анализируется большое количество образцов. Если анализ показал, что результаты испытаний находятся в пределах статистического контроля, то контроль качества можно проводить реже. Анализ результата(ов) по этим образцам может быть выполнен с использованием контрольных карт[4] или других статистических приемов. Если результат лаборатории по испытаниям образца QC находится вне пределов статистического контроля, разрабатывают и проводят корректирующие мероприятия. Должно быть достаточное количество образцов контроля качества в течение всего периода использования настоящего метода и они должны быть однородными и стабильными в предполагаемых условиях хранения.

До контроля процесса измерения пользователь метода должен определить среднее значение и контрольные пределы образца QC. Прецизионность образца QC должна быть проверена по прецизионности метода АСТМ, чтобы гарантировать качество полученных данных.

15. Обработка результатов

15.1 Концентрацию воды вычисляют по формулам:

$$\text{Концентрация воды, mg/kg или mg/g} = \frac{W_1}{W_2} \text{ или} \qquad (1)$$

$$\text{Концентрация воды, µl/ml} = \frac{V_1}{V_2}$$

где:

W_1 = масса оттитрованной воды, mg или µg (по ситуации),
W_2 = масса используемого образца, kg или g (по ситуации),
V_1 = объем оттитрованной воды, µl, и
V_2 = объем используемого образца, ml.

15.2 Концентрацию воды в образце вычисляют по формулам:

$$\text{Концентрация воды, \% масс.} = \frac{W_1}{10\,000 \times W_2} \text{ или} \qquad (2)$$

$$\text{Концентрация воды, \% об.} = \frac{V_1}{10 \times V_2}$$

где W_1, W_2, V_1 и V_2 - см. 15.1.

15.3 Для расчета содержания воды в образце, выраженного в % об. или % масс, используют следующие формулы:

$$\text{Вода, \% об.} = \text{вода, \% масс. X} \left[\frac{\text{плотность пробы при } t}{\text{плотность воды при } t} \right] \qquad (3)$$

$$\text{Вода, \% масс.} = \text{вода, \% об. /} \left[\frac{\text{плотность пробы при } t}{\text{плотность воды при } t} \right] \qquad (4)$$

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

[4] ASTM MNL7 Руководство по предоставлению анализа данных контрольных карт, 6-е изд., раздел 3: Контрольные карты для частных лиц, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

где:

t = температура испытания.

15.3.1 Плотность может быть измерена с использованием методов испытания по ASTM D 1298 и ASTM D 4052. Для выражения плотности (g/ml) используют формулы (5) и (6):

Вода, % об. = вода, % масс. % х плотность образца при t (g/ml) (5)

Вода, % масс = вода, % об. / плотность образца при t (g/ml) (6)

16. Оформление результатов

16.1 Отчет о концентрации воды представляют в миллиграммах на килограмм с точностью до 0,01 % масс. или с точностью до 0,01 % об.

16.2 Отчет о концентрации воды предоставляют, отмечая, что результаты были получены по настоящему методу, процедуры A, B или C.

17. Прецизионность и систематическая погрешность[5]

17.1 Прецизионность метода испытаний, как определено статистической экспертизой межлабораторных результатов испытаний, следующая:

17.1.1 Повторяемость - Расхождение между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же аппарате при постоянных эксплуатационных условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальных условиях и правильном выполнении настоящего метода испытания, может превышать значение, указанное в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

17.1.2 Воспроизводимость - Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале может превышать значение, указанное в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

	Ввод образца, % об.	Ввод образца, % масс.
Повторяемость	$0{,}08852\ x^{0,7}$	$0{,}03813\ x^{0,6}$
Воспроизводимость	$0{,}5248\ x^{0,7}$	$0{,}4243\ x^{0,6}$

где x - это среднее значение параллельных измерений.

17.2 Систематическая погрешность - Настоящий метод испытаний не имеет систематической погрешности, поскольку кулонометрическое титрование может быть определено только в рамках настоящего метода испытания.

18. Ключевые слова

18.1 кулонометрическое титрование; титрование по Карлу Фишеру; вода

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

[5] Обосновывающие данные находятся в файле штаб-квартиры ACTM (ASTM International Headquarters), и их можно получить, запросив исследовательский отчет RR: D02-1436.

ПРИЛОЖЕНИЕ
(справочное)

X1. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА ВОДЫ МЕТОДОМ КАРЛА ФИШЕРА

X1.1 Следует соблюдать следующие условия, чтобы получить прецизионность результатов с использованием настоящего метода испытаний. Некоторые из этих условий изложены в тексте настоящего стандарта, в настоящем приложении приведено краткое описание.

X1.1.1 Ряд химических веществ влияет на титрование: меркаптаны, сульфиды, амины, кетоны, альдегиды, окислительные и восстановительные агенты и т.д. Некоторые из этих веществ могут быть удалены добавлением подходящих реактивов, например бензойной или янтарной кислот, для устранения влияния кетона и альдегида.

X1.1.2 При низких концентрациях воды (менее 0,02 % масс.) влияние меркаптана и сульфидов (более 500 mg/kg серы) может быть существенным (метод испытаний по ASTM E203).

X1.1.3 Все оборудование должно быть тщательно очищено от влаги. После очистки ополаскивают шприцы, иглы и бюксы безводным ацетоном. Затем сушат их в термостате при температуре 100 °C не менее чем 1 ч и помещают немедленно в эксикатор.

X1.1.4 Заполняют сухую охлажденную емкость (бутыль) по возможности быстро образцом до уровня 15 mm от верха и немедленно герметизируют.

X1.1.5 После отбора аликвоты из бутыли сухим шприцем для подкожных инъекций вводят в бутыль шприцем сухой азот для заполнения свободного пространства.

X1.1.6 Присутствие в шприце пузырьков газа может быть источником погрешности. Вязкие образцы трудно измерять с использованием прецизионного шприца. В подобных случаях дозируют аликвоту образца по массе, это предпочтительнее измерения его объема.

X1.1.7 Хотя при кулонометрическом титровании стандартизация необязательна, при использовании реактива ухудшается его эффективность, которую регулярно проверяют путем точного ввода 10000 µg или 10 µl чистой воды. Предложенные интервалы проверок - первоначально с новым (свежим) реактивом, затем после каждых десяти измерений.

X1.1.8 Ополаскивают чистый сухой шприц не менее трех раз порциями образца, которые отбрасывают, перед набором аликвоты образца для введения в сосуд для титрования.

X1.1.9 При подготовке прибора к холостому измерению высокий фоновый ток в течение длительного периода может быть из-за влажности внутренних стенок сосуда для титрования. Следует промыть внутреннюю часть электролитом осторожным встряхиванием сосуда или более энергичным перемешиванием.

X1.1.10 Разделяющие перегородки ячеек сосуда могут быть загрязнены остатками образцов. В таких случаях разбирают аппарат и чистят его кислотой.

X1.1.11 Всякий раз, когда одна из нижеследующих ситуаций имеет место, заменяют анодный и катодный растворы, а затем повторяют подготовку аппарата, как указано в разделе 9.

X1.1.11.1 Постоянно высокий и непостоянный фоновый ток.

X1.1.11.2 Разделение фаз в анодной ячейке или электроды покрыты образцом.

X1.1.11.3 Общее количество образца, добавленного в сосуд для титрования, превышает одну четвертую часть объема раствора в анодном пространстве.

X1.1.11.4 Растворы в сосуде титрования находятся более одной недели.

X1.1.11.5 Прибор показывает сообщения об ошибках, которые предполагают замену электродов.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

X1.1.11.6 Результат ввода 10 µl воды превышает (10000 ± 200) µg.

X1.1.12 При загрязнении сосуда для титрования образцом следует полностью очистить анодную и катодную ячейки ксилолом. Никогда не следует использовать для очистки ацетон или подобные кетоны.

СВОДНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЯМ

Подкомитет D02.02 определил ряд изменений в данном стандарте со времени последнего выпуска (D6304 - $04a^{\varepsilon 1}$), которые могут повлиять на использование данного стандарта.

(1) Исправлены ошибки в уравнениях в п. 15.3.

(2) Добавлены 4 новых уравнения (ур. 3-6) в пп. 15.3 и 15.3.1.

ASTM International не имеет отношения к действию патентных прав, заявляемых в связи с какими-либо объектами, упоминаемыми в настоящем стандарте. Пользователям данного стандарта специально сообщается, что они сами несут ответственность за определение юридической силы любых таких патентных прав, и за риск нарушения этих прав.

Настоящий стандарт может быть изменен в любое время ответственным техническим комитетом и подлежит пересмотру один раз в пять лет; при отсутствии изменений стандарт должен быть переутвержден или отозван. Вы можете направить свои замечания относительно изменения стандарта или ввода дополнительных стандартов на адрес штабквартиры ASTM International. Ваши замечания будут внимательно рассмотрены на собрании исполнительного технического комитета, в котором Вы можете принять участие. Если Вы считаете, что Ваши замечания не были рассмотрены должным образом, Вам следует сообщить об этом в Комитет ASTM по стандартам по указанному ниже адресу.

Авторское право на данный стандарт принадлежит международной организации ASTM International, находящейся по адресу: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, США. Отдельные печатные экземпляры (одну или несколько копий) этого стандарта можно получить, обратившись в ASTM по вышеуказанному адресу или по номеру 610-832-9585 (телефон), 610-832-9555 (факс) или по электронной почте: service@astm.org; а также на веб-сайте ASTM (www.astm.org). Разрешение на получение права на фотокопирование настоящего стандарта также можно получить в Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Тел.: (978) 646-2600; http://www.copyright.com/

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Ключевые слова: кулонометрическое титрование; титрование по Карлу Фишеру; вода

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

РАЗРАБОТАНО:

ООО «Triple Point Engineering»

Директор

Ш.А.Юлдашова

_____ 2017 г.

СОГЛАСОВАНО:

НИИСМС

Заместитель директора по НИР

Ж.Ю.Каттаходжаев

_____ 2017 г.