O`z DSt 3264:2017

# ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИНИНГ ДАВЛАТ СТАНДАРТИ

**Карл Фишер реактиви ёрдамида суюк нефть махсулотларида сувни аниклашнинг стандарт усули**

**Расмий нашр**

# ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАНА

**Стандартный метод определения воды в жидких нефтепродуктах с помощью реактива Карла Фишера**

**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 D1744:2017 "Стандартный метод определения воды в жидких нефтепродуктах с помощью реактива Карла Фишера"

5. 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 | 1 |
| 4 | Значение и применение | 1 |
| 5 | Помехи | 2 |
| 6 | Аппаратура | 2 |
| 7 | Реактивы и материалы | 2 |
| 8 | Отбор проб | 3 |
| 9 | Стандартизация реактива Карла Фишера | 3 |
| 10 | Проведение испытаний | 4 |
| 11 | Расчет и обработка результатов | 5 |
| 12 | Прецизионность и систематическая погрешность | 5 |
| 13 | Ключевые слова | 5 |
| | Приложение (Обязательная информация) | 6 |


O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

# ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

# КАРЛ ФИШЕР РЕАКТИВИ ЁРДАМИДА СУЮҚ НЕФТЬ МАҲСУЛОТЛАРИДА СУВНИ АНИҚЛАШНИНГ СТАНДАРТ УСУЛИ

# СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВА КАРЛА ФИШЕРА

# STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF WATER IN LIQUID PETROLEUM PRODUCTS BY KARL FISCHER REAGENT

**Дата введения** 15.12.2014

## 1. Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания воды в диапазоне от 50 до 1000 mg/kg в жидких нефтепродуктах.

1.2 Величины, указанные в единицах системы SI, считаются стандартными. Единицы британской системы приводятся только для сведения.

1.3 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. Отдельные меры предосторожности приводятся в разделе 7.

## 2. Нормативные ссылки

2.1 Стандарты ASTM [2]: D4057 Методика отбора проб нефти и нефтепродуктов вручную.

## 3. Сущность метода

3.1 Анализируемый материал подвергается электрометрическому титрированною стандартным реактивом Карла Фишера до конечной точки.

## 4. Значение и применение

4.1 Определение содержания воды в нефтепродуктах может быть полезно для прогнозирования качественных и э ксплуатационных характеристик продукции.

[1] Настоящий метод находится в компетенции Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам, жидким видами топлива и смазочным материалам, и непосредственно в ведении Подкомитета D02.02 по коммерческому учету углеводородов (объединенный стандарт ASTM-API).

Текущее издание принято 1 декабря 2013 г. Опубликовано в декабре 2013 г. Первоначально утверждено в 1960 г. Предыдущая редакция утверждена в 1992 г. за номером D1744-92, который был отозван в январе 2000 г. и восстановлен в декабре 2013 г. DOI: 10.1520/ D1743-13.

[2] Для получения стандартов ASTM, на которые даются ссылки, посетите веб-сайт www.astm.org или обратитесь в службу поддержки клиентов ASTM по адресу service@astm.org. В части информации тома "*Ежегодная книга стандартов ASTM*" см. страницу сборника стандартов на веб-сайте ASTM.

## 5. Помехи

5.1 Помехи вносят свободные щелочи, окислительные и восстановительные реактивы, меркаптаны, ряд азотсодержащих соединений и иные материалы, вступающие в реакцию с йодом. Одна миллионная доля серы в виде меркаптанов приводит к ошибке в титровании, эквивалентной приблизительно 0,2 mg/kg воды.

## 6. Аппаратура

6.1 Подготовить аппаратуру, как описано в Приложении А1 (см. прим. 1).

Пример 1 — Допускается использование любой другой аппаратуры, обеспечивающей сравнимую или лучшую прецизионность измерений.

## 7. Реактивы и материалы

7.1 Чистота реактивов— Для испытаний должны использоваться чистые для анализа химические вещества. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать ТУ Комитета по аналитическим реактивам Американского общества химиков, где такие ТУ можно получить[3]. Другие химреактивы могут применяться при условии, что предварительно установлено, что реактив имеет чистоту достаточную для получения разрешения на применение без уменьшения точности определения.

7.2 Чистота воды — Если не указано иное, то под термином "вода" подразумевается дистиллированная вода или вода равнозначной степени чистоты. Используемые растворители должны иметь низкое содержание воды, например, менее 500 mg/kg массы.

7.3 Реагент Карла Фишера, раствор (пример 2), запас — (**Предупреждение** — токсичен). На каждый литр раствора добавляют (85 ± 1) gr йода в составе (270 ± 2) ml пиридина из сухой колбы с притертой стеклянной пробкой. Добавляют (670 ± 2) ml метанола (99,9 %) (пример 3). Охлаждают смесь на ледяной бане до температуры ниже 3,9 °C. Пропускают газообразный диоксид серы ($SO_2$) (пример 4) через концентрированную серную кислоту ($H_2SO_4$, отн. плотн. 1,84) (см. предупреждение ниже) с подачей в охлажденную смесь. Продолжают добавлять $SO_2$ до увеличения объема (50 ± 1) ml. В другом случае добавляют (50 ± 1) ml только что полученного свежего $SO_2$ в жидком состоянии небольшими порциями к предварительно охлажденной смеси на ледяной бане. Хорошо смешивают и отставляют на период не менее 12 час перед использованием.

(**Осторожно** — яд. Едкое вещество. Сильный окислитель. Контакт с органическим материалом может вызвать пожар. Проглатывание вещества может привести к смерти. Жидкость и пар могут вызвать серьезные ожоги. Токсичен при вдыхании. Контакт с водой высвобождает большое количество тепла. Разлив может привести к пожару).

Пример. 2 — Допускается использовать реактивы Карла Фишера, приготовленные промышленным способом.

---

[3] Химические реактивы, Технические условия Американского химического общества, Американское общество химиков. Вашингтон, округ Колумбия. Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского общества химиков, см. в Analar 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. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

STANDARTLASHTIRISH DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BO'YICHA IDORASI

Пример. 3 — При отсутствии в продаже этанола с чистотой 99,9 %, его можно приготовить путем растворения 24 gr стружки магния в 200 ml метанола. Будьте осторожны, реакция протекает бурно. Когда реакция завершится, добавляют 3 l метанола. Конденсируют в течение 5 часов и дистиллируют непосредственно в тару, в которой должно содержаться метанол с концентрацией 99,9 %. В процессе дистилляции вентилируют систему через осушительную трубку.

Пример. 4 — Соблюдать стандартные меры предосторожности для работы с токсичными газами.

7.4 Реагент Карла Фишера, разбавленный раствор — Концентрацию исходного раствора до водного эквивалента 2-3 mg воды на миллилитр путем разведения пиридином.

7.5 Раствор-проба — Смешивают 1 объем метанола (пример 4) с 3 объемами хлороформа (**Предупреждение** — Проглатывание вещества может привести к смерти. Токсичен при вдыхании. При сжигании может выделять токсичные пары).

## 8. Отбор проб

8.1 Пробы отбираются в соответствии с инструкциями, изложенными в методике D4057.

## 9. Стандартизация реактива Карла Фишера

9.1 Разведенный реактив Карла Фишера необходимо стандартизировать не реже одного раза в сутки в соответствии с инструкцией, приведенной в пп. 9.1.1 - 9.1.3 или пп. 9.1.4 - 9.1.8.

9.1.1 Помещают 50 ml раствора-пробы в чистую сухую титровальную колбу. Закрывают пробкой и выставляют магнитный перемешиватель на плавный режим. Включают контур индикации и регулируют потенциометр на выдачу опорной точки с приблизительным током 1 Pa. Добавляют реактив Карла Фишера в подходящий объем растворителя, чтобы стрелка отклонилась от опорной точки. Сначала отклонение стрелки будет вызвано местной концентрацией не вступившего в реакцию реактива рядом с электродами, но потом стрелка вернется назад почти к самой опорной точке. При приближении к конечной точке стрелка будет возвращаться назад медленнее после каждого добавления реактива Карла Фишера. Конечная точка считается достигнутой, если после добавления одной капли реактива стрелка отклоняется не менее чем на 1 Pa на время не менее 30 s.

9.1.2 К раствору в титровальной колбе аккуратно добавляют 1 каплю дистиллированной воды из дозировочной пипетки, ранее взвешенной с точностью до 0,1 mg. Закупоривают колбу. Повторно взвешивают дозировочную пипетку. Титруют до конечной точки, как описано в п. 9.1.1.

9.1.3 Рассчитывают эквивалентное содержание воды по реактиву Карла Фишера по формуле:

$$F = W/T \qquad (1)$$

где:

F = эквивалентное содержание воды по реактиву Карла Фишера, мг/мл;

W = количество добавленной воды, mg;

T = количество реактива, требуемого для титрирования добавленной воды, ml.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
BAHOLASH MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

9.1.4 В другом случае, добавляют 50 ml метанола в качестве титровального растворителя в титровальную колбу и титруют до конечной точки, как описано в п. 9.1.1.

9.1.5 Из тарированного бюкса с помощью чистой сухой лопатки переносят приблизительно 250 mg дигидрата тартрата натрия к предварительно титрованному спирту в титровальной колбе. Фиксируют значение массы.

9.1.6 Окунают лопатку в растворитель для удаления частиц тартрата (пример 3). Закупоривают колбу и титруют до конечной точки, как описано в п. 9.1.1.

Пример 5 — Для облегчения переноса тартрата в емкости с узкими отверстиями или горлышками используют лопатку с загнутым под прямым углом к ручке концом.

9.1.7 Определяют общее содержание воды в дигидрате тартрата натрия путем высушивания предварительно взвешенной пробы до установления постоянной массы в сушильном шкафу при (150 ± 5) °С.

9.1.8 Рассчитывают эквивалентное содержание воды по реактиву Карла Фишера по формуле:

$$F = (A \times B)/100T \qquad (2)$$

где:

$F$ = эквивалентное содержание воды по реактиву Карла Фишера, mg/ml;

$A$ = количество использованного дигидрата тартрата натрия;

$B$ = процент воды в дигидрате тартрата натрия;

$T$ = количество реактива, требуемого для титрирования воды в дигидрате тартрата натрия, ml.

## 10. Проведение испытаний

10.1 Добавляют 50 ml растворителя в титровальную колбу и титруют стандартизованным реактивом Карла Фишера до конечной точки, как описано в п. 9.1.1. Во избежание поглощения влаги из атмосферы трубку ввода пробы необходимо закупорить как можно быстрее.

10.2 Снимают показания ареометра для проверяемого материала и выполняют преобразование градусов API в относительную плотность без коррекции по температуре. Незамедлительно добавить пипеткой 50 ml пробы в титровальную колбу. В другом случае, пробу взвешивают и добавляют в титровальную колбу любым удобным способом.

10.3 Титруют пробу до конечной точки, как описано в п. 9.1.1. Зафиксировать количество использованного реактива (ml).

## 11. Расчет и обработка результатов.

11.1 Рассчитывают содержание воды в пробе по формуле:

$$\text{Вода, mg/kg} = (CF \times 1000)/[\text{W или A X } G)] \qquad (3)$$

где:

$C$ = количество реактива, требуемого для титрирования пробы, ml;

$F$ = эквивалентное содержание воды, mg/ml;

1000 = коэффициент преобразования в млн$^{-1}$ (частей на миллион),

$W$ = масса использованной пробы, gr = $A$ x $G$,

$A$ = объем используемой пробы, ml;

$G$ = относительная плотность пробы.

STANDARTLASHTIRISH VA
MUVOFIQLASHTIRISH

## 12. Прецизионность и систематическая погрешность

12.1 Информация об определении прецизионности данного метода в соответствии с текущими принятыми рекомендациями отсутствует (например, в исследовательском отчете комитета D02 RR:D02-1007 "Руководство по определению данных прецизионности для методов ASTM в отношении нефтепродуктов и смазок").[2] Полученные результаты действительны только для авиационного топлива (для турбореактивных двигателей). Трудности в распределении стабильных проб помешали выработке дополнительных данных.

12.2 Прецизионность данного метода, полученная статистическим контролем результатов межлабораторных испытаний, определяется следующими параметрами:

12.2.1 Повторяемость — В долгосрочной перспективе разность между результатами последовательных испытаний, полученными одним исполнителем на одном оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном проверяемом материале, превысит указанные ниже значения только в одном случае из 20, при условии соблюдения всех требований методики испытаний:

| Содержание воды, mkg/g | Повторяемость, mkg/k |
|---|---|
| от 50 до 1000 | 11 |

12.2.2 Воспроизводимость — Воспроизводимость данного метода не была определена ввиду сложностей с поддержанием целостности пробы при ее распределении по лабораториям.

12.3 Систематическая погрешность — Систематическая погрешность данного метода не была определена.

## 13. Ключевые слова

13.1 Карл Фишер; нефтепродукты; вода

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

## ПРИЛОЖЕНИЕ
## (Обязательная информация)

### А1. АППАРАТУРА

А1.1 **Оборудование для титрования** — Оборудование для титрования (рисунок А1.1) должно включать в себя следующее:

А1.1.1 Бюретка — Бюретка 10 ml, с градуировкой в 0,05 ml, с трехходовым запорным краном. Ряд смазок для стеклянных кранов вступают в реакцию с реактивом Карла Фишера.

А1.1.2 Резервуар для реактива — Любая стеклянная колба соответствующего размера.

А1.1.3 Перемешиватель — Магнитный пермешиватель.

А1.1.4 Титровальная колба — колба с тремя горловинами объемом приблизительно 500 ml.

А1.1.5 Подготовить аппаратуру, как показано на рисунок А1.1. Необходимо принять все возможные меры предосторожности во избежание поглощения влаги из атмосферы. Зазоры между стеклом и пробкой должны быть устранены соответствующим уплотнительным материалом, а обязательные отверстия должны быть защищены сушильными трубками с безводным сульфатом кальция.

А1.2 **Электрическая цепь** — Электрическая цепь (рисунок А1.1) должна включать в себя следующее:

А1.2.1 Микроамперметр — Микроамперметр постоянного тока с диапазоном от 0 до 50 mA и внутренним сопротивлением приблизительно 1500 Ω.

А1.2.2 Батарея — Сухой элемент на 1,5 V.

А1.2.3 Электроды — Необходимые электроды (рис. А1.2) можно изготовить следующим образом: Герметично заделывают отрезок платинового провода длиной приблизительно 25 mm (1 дюйм) (диаметр провода от 0,3 до 0,8 mm (от 0,01 до 0,03 дюйма)) в трубку из легкоплавкого стекла длиной приблизительно 160 mm. Приблизительно 7,1 mm (0,28 дюйма) провода должно выступать за уплотнение внутрь трубки, и приблизительно 15,2 mm (0,60 дюйма) - наружу. Согнуть стеклянную трубку под небольшим углом на расстоянии от 20 до 30 mm выше уплотнения, как показано на рис. А1.2. Согнуть платиновый провод в виде небольшого крючка диаметром приблизительно 6,4 mm (0,25 дюйма). Заполнить стеклянную трубку достаточным количеством ртути для обеспечения контакта с выводом, чтобы обеспечить непрерывный контур. Требуется два электрода. Необходимо проявлять осторожность во избежание появления трещин в области уплотнения, т.к. при этом электроды станут бесполезными.

А1.2.4 Потенциометр — Потенциометр с сопротивлением 2000 Ω.

А1.2.5 Подготовить контур, как показано на рис. А1.1.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

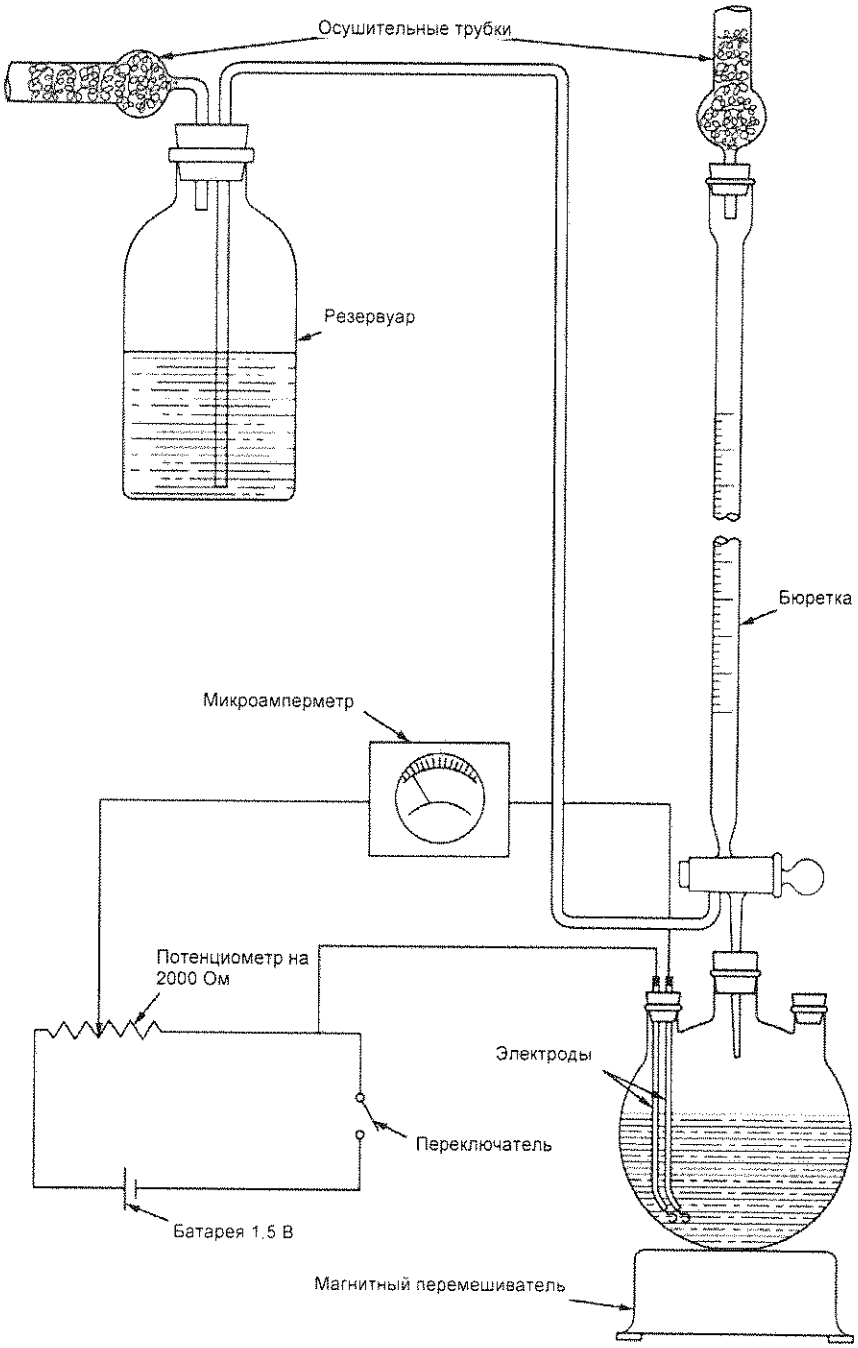



**Рисунок А1.1 Аппаратура для определения содержания воды с помощью реактива Карла Фишера**

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

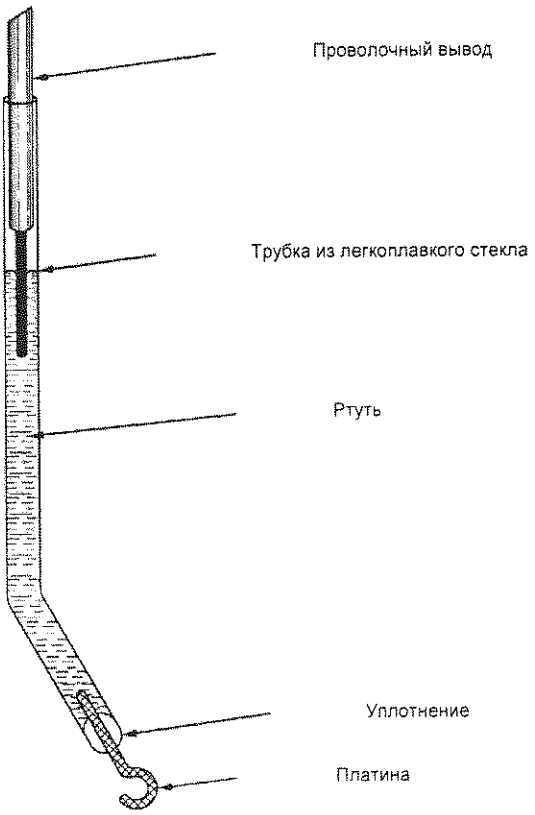



**Рисунок А1.2 Электрод**

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: Карл Фишер; нефтепродукты; 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.**