
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
56347—
2015

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ИХ СМЕСИ

Определение следовых количеств воды
кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 февраля 2015 г. № 74-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 7375—08 «Стандартный метод определения следовых количеств воды в ароматических углеводородах и их смесях кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру» (ASTM D 7375—08 «Standard test method for trace quantities of water in aromatic hydrocarbons and their mixtures by coulometric Karl Fischer titration», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Сущность метода	2
4 Назначение и применение	2
5 Помехи	2
6 Аппаратура	2
7 Реактивы и материалы	3
8 Предостережение	4
9 Отбор проб	4
10 Проверка точности прибора	4
11 Подготовка аппаратуры	4
12 Проведение испытаний	5
13 Вычисления	6
14 Прецизионность и смещение	6
15 Рекомендации по обеспечению качества	6
Приложение X1 (справочное) Контроль качества	7
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам	8

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ИХ СМЕСИ

Определение следовых количеств воды кулонометрическим титрованием по Карлу ФишеруAromatic hydrocarbons and their mixtures. Determination of trace quantities
of water by coulometric Karl Fischer titration

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения воды в ароматических углеводородах, их смесях, производных и родственных химических веществах кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру (KF).

1.2 Настоящий метод распространяется на образцы с содержанием воды от 10 до 400 мг/кг.

1.3 Результаты испытаний при определении соответствия содержания воды требованиям спецификаций округляют по ASTM E 29.

1.4 Значения в единицах системы СИ считаются стандартными. Результаты испытаний следует выражать в миллиграммах на килограмм (мг/кг).

1.5 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Подробное описание опасного воздействия приведено в разделе 8.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

2.1 Стандарты ASTM¹⁾

ASTM D 1193, Specification for reagent water (Спецификация на воду реагент)

ASTM D 3437, Practice for sampling and handling liquid cyclic products (Практика отбора проб и обращения с жидкими циклическими продуктами)

ASTM D 6809, Guide for quality control and quality assurance procedures for aromatic hydrocarbons and related materials (Руководство по контролю качества и обеспечению качества ароматических углеводородов и родственных материалов)

ASTM E 29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Методика использования значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям)

ASTM E 203, Test method for water using volumetric Karl Fischer titration (Метод определения воды с использованием волюметрического титрования по Карлу Фишеру)

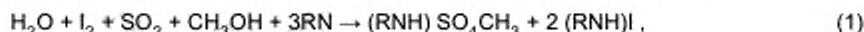
¹⁾ Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM: www.astm.org или в службе поддержки клиентов ASTM: service@astm.org. В информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

2.2 Другие документы

OSHA Regulations, 29 CFR paragraphs 1910 and 1910.1200 (OSHA Положения, 29 Закон о технике безопасности и гигиене труда (США), параграфы 1910 и 1910.1200)²⁾

3 Сущность метода

3.1 В соответствии с реакцией Карла Фишера вода взаимодействует с йодом в присутствии диоксида серы, спирта и органического основания по уравнению



где RN — органическое основание.

3.2 При кулонометрическом титровании испытуемую пробу вводят в электролитическую ячейку, в которой йод, необходимый для реакции с водой, образуется в результате анодного окисления йодида. При проведении испытаний по настоящему методу используют стандартные реагенты.

4 Назначение и применение

4.1 Значительное содержание воды может оказывать отрицательное воздействие при применении ароматических углеводородов, их смесей и родственных соединений.

4.2 Вода может ингибировать реакции ароматических углеводородов, их смесей и родственных соединений, используемых в составах и химических процессах.

4.3 Вода может вызывать коррозию и оказывать вредное воздействие в процессе производства и переработки ароматических углеводородов, их смесей и родственных соединений.

5 Помехи

5.1 Некоторые соединения или классы соединений мешают точному определению содержания воды методом Карла Фишера (далее — KF). К таким соединениям относятся альдегиды, кетоны, свободные галогены, соли железа, сильные окислители и восстановители.

5.2 Свободные галогены могут окислять йодид в реагентах KF с образованием йода, что приводит к ошибочно низким значениям содержания воды.

5.3 Более подробное обсуждение помех для метода KF приведено в ASTM E 203 и других источниках³⁾.

6 Аппаратура

6.1 Кулонометрический титратор

Кулонометрический титратор, состоящий из однокамерной или двухкамерной электролитической ячейки, двойного платинового электрода, магнитной мешалки и блока управления.

6.1.1 Двухкамерная электролитическая ячейка

Двухкамерная электролитическая ячейка кулонометрического титратора состоит из герметичного сосуда, содержащего анодное и катодное отделения (пористая катодная ячейка). Анодное отделение обычно содержит раствор диоксида серы, йодида и амина в спиртовом растворителе. Катодное отделение содержит аналогичные реагенты, рассчитанные для катодного восстановления. При введении образца, содержащего воду, в анодное отделение электролитическая ячейка генерирует йод из существующего йодида. Йод стехиометрически реагирует с водой, и завершение реакции определяют двойным платиновым индикаторным электродом. Количество электричества, которое потребовалось

2) Можно ознакомиться в Управлении документов Правительственной типографии США, 732 Н. Санкт-Капитолия, NW, внутренний почтовый код: 732 N. Capitol St., NW, Mail Stop: SDE, Washington, DC 20401, <http://www.access.gpo.gov>.

3) Mitchell J. Jr. and Smith D. M. Aquametry — A treatise on Methods for the Determination of Water, Part III — The Karl Fischer Reagent. 2nd ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1977.

для образования необходимого количества йода, преобразуется микропроцессором блока управления в количество воды в образце.

6.1.2 Однокамерная электролитическая ячейка

Однокамерная электролитическая ячейка состоит из герметичного сосуда с анодным и катодным электродами (непористая катодная ячейка), двойного платинового индикаторного электрода и заполнена реагентом для однокамерной электролитической ячейки. При введении в сосуд образца, содержащего воду, электролитическая ячейка генерирует йод из присутствующего йодида. Йод стехиометрически реагирует с водой, и завершение реакции определяют двойным платиновым индикаторным электродом. Количество электричества, которое потребовалось для образования необходимого количества йода, преобразуется микропроцессором блока управления в количество воды в образце.

6.2 Шприцы для отбора проб

Газонепроницаемые шприцы вместимостью 5 и 10 см³.

6.3 Стандартный газонепроницаемый шприц вместимостью 10 мкл.

6.4 Пробка или септа из силиконовой резины или эквивалентная.

6.5 Сушильный шкаф с циркуляцией воздуха, обеспечивающий поддержание температуры 110 °С.

6.6 Эксикатор с осушителем.

6.7 Аналитические весы, обеспечивающие взвешивание с точностью до 0,0001 г.

7 Реактивы и материалы

7.1 Используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификации Комитета аналитических реагентов Американского химического общества⁴⁾, если такие спецификации доступны. Можно использовать реактивы другой квалификации, если установлено, что реагент достаточно высокой степени чистоты и его использование не ухудшает результаты определения.

7.2 Чистота воды

Если нет других указаний, вода должна соответствовать типу II по АСТМ Д 1193.

7.3 Анодный раствор

Для двухкамерной электролитической ячейки используют реагент, рекомендованный изготовителем титратора.

7.4 Катодный раствор

Для двухкамерной электролитической ячейки используют реагент, рекомендованный изготовителем титратора.

7.5 Реактив для однокамерной электролитической ячейки

Используют реагент, рекомендованный изготовителем титратора.

7.6 Толуол квалификации ч. д. а.

7.7 Осушающие молекулярные сита типа 4А, гранулы 4—8 меш.

7.8 Осушенный толуол

В стеклянную бутылку вместимостью 1 дм³ с узким горлом помещают молекулярные сита типа 4А, гранулы 4—8 меш высотой слоя приблизительно 2 дюйма и заполняют бутылку толуолом, оставляя минимальное свободное пространство в верней части бутылки. Встряхивают толуол с молекулярными ситами в бутылке и выдерживают перед использованием два дня в шкафу для легко воспламеняющихся жидкостей или в вытяжном шкафу.

⁴⁾ Reagent Chemicals, American chemical society specifications, American chemical society, Washington, D.C. (Химические реагенты. Спецификации Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реагентов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Annual Standards for laboratory chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы лабораторных химикатов), а также The United States pharmacopeia and national formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник).

7.9 Образцы обеспечения качества (QA)

Образцы QA — ароматические углеводороды или стандарты с известным содержанием воды. Образцы QA следует использовать для проверки правильности проведения испытания в соответствии с разделом 11. Обеспечивают достаточный запас однородных и стабильных при хранении образцов QA в течение предполагаемого периода использования.

8 Предостережение

8.1 Следует соблюдать правила безопасности для всех материалов, используемых в настоящем методе.

9 Отбор проб

9.1 Пробы отбирают по АСТМ Д 3437.

Поскольку ароматические углеводороды обычно содержат незначительное количество воды, следует исключить попадание воды из пробоотборников и атмосферной влаги.

9.2 При несоблюдении мер предосторожности ошибка при определении содержания воды из-за отбора проб обычно превышает ошибку процесса титрования ароматических углеводородов.

9.3 Бутылки для образцов сушат 1—2 ч в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Сухие бутылки сразу закрывают крышками.

9.4 Заполняют бутылку образцом по возможности быстро, оставляя минимальное свободное пространство над образцом с учетом типа образца. Бутылку сразу закрывают крышкой и завинчивают.

9.5 Для отбора порции пробы из бутылки для КF-анализа используют шприцы, тщательно высушенные по 12.5. Затем бутылку сразу закрывают крышкой и завинчивают.

9.6 Если из бутылки необходимо отобрать более одной порции пробы или образец будут использовать для дальнейшего анализа на содержание воды, желательно при отборе пробы защитить поверхность образца сухим азотом. При использовании крышки с герметизирующей прокладкой сухой азот можно ввести вторым шприцем одновременно с отбором порции пробы шприцем.

10 Проверка точности прибора

10.1 Кулонометрические титраторы не имеют титранта, который должен быть стандартизован, т. к. йод генерируется стехиометрически в процессе титрования. При этом рекомендуется проверять точность прибора, анализируя:

- доступный стандартный раствор реагента для проверки точности определения, содержащий известное количество растворенной воды в соответствующем растворителе;
- известное количество реагента дистиллированная вода.

10.2 Стандартный раствор

Анализируют известный объем или массу стандартного раствора и сравнивают полученное значение количества воды с сертифицированным значением, указанным изготовителем. Отклонение от сертифицированного значения должно быть не более 65 %.

10.3 Реактив дистиллированная вода

Используют шприц вместимостью 10 мкл для точного введения 3,0 мкл воды в ячейку для титрования. После окончания титрования значение результата на анализаторе должно быть 3000 мкг (3,0 мг) H₂O. Отклонение от точного значения должно быть не более 65 %.

11 Подготовка аппаратуры

11.1 Количество реагентов для кулонометрического титрования, рекомендуемых для добавления в электролитическую ячейку титратора, обычно достаточно для взаимодействия приблизительно с 200—500 мг воды. Реагенты заменяют по мере их расходования.

11.2 Реагенты для кулонометрического титрования гигроскопичны и для предотвращения поглощения атмосферной влаги их следует хранить в плотно закрытых контейнерах.

11.3 Поскольку титратор автоматически генерирует йод, реакционный сосуд следует хранить без воды, при этом ячейки должны быть герметично закрыты для предотвращения попадания в них атмосферной влаги, которая будет снижать срок службы реагента.

11.4 Общий объем раствора, включая объем пробы, в анодном отделении электролитической ячейки для титрования может влиять на КF-реакцию. Как правило, общий объем пробы, вводимой в анодное отделение электролитической ячейки, не должен превышать 50 % первоначального объема реагента. Если реагенты становятся излишне разбавленными, они могут оказывать негативное воздействие на стехиометрию и скорость реакции КF. Этот факт следует учитывать и принимать во внимание при использовании проб больших объемов.

11.5 Обслуживают прибор в соответствии с рекомендациями изготовителя.

12 Проведение испытаний

12.1 Настраивают кулонометрический титратор в соответствии с инструкцией изготовителя и добавляют соответствующее количество реагентов.

12.2 Растворы для ячеек до введения образца должны быть безводными. Следуют инструкциям изготовителя по сушке ячейки для титрования.

12.3 Объем пробы ароматического соединения, вводимый в ячейку для титрования, зависит от количества воды в образце. В таблице 1 приведены рекомендуемые объемы пробы в зависимости от предполагаемого содержания воды. Можно использовать другие объемы пробы при условии, что результаты анализа соответствуют критериям качества метода.

Таблица 1 — Рекомендуемый объем пробы в зависимости от ожидаемой концентрации воды

Объем пробы, см ³	Ожидаемая концентрация воды, мг/кг
1,50	0—20
1,00	24—400

12.4 При необходимости повторного анализа нескольких проб одного образца следует определить вместимость шприца, который будет содержать необходимый объем вводимой пробы, умноженный на количество повторных анализов образца, плюс 0,5 см³. Для другого количества повторных анализов и размеров пробы выполняют аналогичные вычисления. В таблице 2 приведен пример определения вместимости шприца для введения проб разного объема при числе повторных анализов, равном трем.

Таблица 2 — Определение вместимости шприца

Объем пробы, см ³	Количество повторных испытаний	Общий объем + 0,5 см ³	Вместимость шприца, см ³
1,0	3	3,5	5
1,5	3	5,0	5
2,0	3	6,5	10
5,0	3	15,5	20

12.5 Готовят газонепроницаемый шприц для инъекций одним из способов по 12.5.1—12.5.3.

12.5.1 Промывают газонепроницаемый шприц не менее пяти раз высушенным толуолом (см. 7.8).

12.5.2 Шприц для отбора проб тщательно очищают и сушат при температуре 110 °С в сушильном шкафу. До использования шприц хранят в экскаторе.

12.5.3 Можно использовать другие способы подготовки шприца, если они соответствуют критериям качества метода.

12.6 Заполняют шприц до объема, необходимого для всего количества повторных анализов, в соответствии с 12.4 и таблицей 2. Соблюдают осторожность при заполнении шприца, медленно выдвигают поршень, предотвращая взбалтывание и перемешивание пробы с воздухом внутри цилиндра шприца. Вытесняют из шприца достаточное количество пробы для удаления пузырьков воздуха, оставшихся в игле шприца.

12.7 Закрывают иглу шприца для предотвращения испарения или утечки при взвешивании кусочком силиконовой пластины.

12.8 Взвешивают заполненный шприц на аналитических весах с точностью до 0,0010 г.

12.9 Готовят титратор для анализа и ввода пробы в соответствии с инструкцией изготовителя.

12.10 Удаляют шприц с весов, снимают защитную силиконовую пластинку и вставляют иглу шприца в ячейку для титрования через мембрану таким образом, чтобы расстояние кончика иглы от поверхности анодного раствора в ячейке для титрования составляло приблизительно 3 мм (1/8 дюйма). Медленно вводят объем пробы, определенный по 12.3, не касаясь иглой поверхности анодного раствора. Пока шприц остается внутри ячейки, слегка выдвигают поршень, чтобы втянуть каплю пробы с кончика иглы обратно в иглу и удаляют шприц из ячейки.

12.11 Возвращают защитную силиконовую пластинку на иглу и взвешивают шприц. Количество образца, введенное в ячейку для титрования, равно разности масс между первым и вторым взвешиваниями.

12.12 Вводят значение массы образца в программу титратора.

12.13 Проводят процедуры по 12.8—12.12 для всех повторных анализов согласно 12.4.

П р и м е ч а н и е 1 — Количество фактических процедур, выполняемых при проведении анализа, зависит от марки и модели используемого титратора. В большинстве случаев требуется нажать клавишу «старт титрования» или «запуск» на приборе до или после введения образца.

12.14 После завершения титрования количество воды, измеренное в пробе (мкг или мг H_2O), отобразится на дисплее прибора. Большинство приборов вычисляет содержание воды в ppm или в процентах, если масса образца была введена с панели управления прибора или в программное обеспечение.

13 Вычисления

13.1 Вычисляют содержание воды в пробе по формуле

$$mg/kg H_2O = (W/M) K, \quad (2)$$

где W — определенное количество H_2O , мкг;

M — масса введенной пробы, г, взвешенная с точностью до 0,001 г;

K — коэффициент пересчета, равный 1000 г/кг, деленным на 1000 мкг/мг.

14 Прецизионность и смещение

14.1 Прецизионность

Промежуточная (внутрилабораторная) прецизионность получена по результатам анализа двух образцов по 10 раз каждый по сокращенной программе. Полученные значения повторяемости приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Повторяемость

Среднезарифметическое значение содержания воды, mg/kg	Повторяемость, mg/kg
9,9	1,1
383	36

14.2 Повторяемость

Повторяемость метода приведена в таблице 3.

14.3 Воспроизводимость

Воспроизводимость метода не установлена.

15 Рекомендации по обеспечению качества

15.1 Для обеспечения качества результатов испытаний по настоящему методу оператору рекомендуется выбрать и выполнять соответствующие процедуры (QA/QC) по АСТМ Д 6809.

**Приложение X1
(справочное)**

Контроль качества

X1.1 Эффективность работы прибора или процедуры испытания подтверждают на основании анализа образца контроля качества (QC).

X1.2 Перед проведением контроля процесса измерений пользователю настоящего метода испытаний следует определить среднеарифметическое значение и пределы контроля качества образца QC по ASTM D 6809 и ASTM MNL 7⁵⁾.

X1.3 Записывают результаты контроля качества и анализа контрольных карт или других статистически эквивалентных методов для установления статистического статуса контроля процесса испытания (см. ASTM D 6809 и ASTM MNL 7). При получении значений, выходящих за пределы контрольных, следует установить причину. Результаты этого исследования могут, но не обязательно, привести к необходимости калибровки прибора.

X1.4 При отсутствии в методе испытания четких требований к частоте испытания QC она зависит от критичности качества измерений, стабильности процесса испытания и требований заказчика.

Как правило, образец QC анализируют ежедневно с проведением текущих испытаний образцов. Частоту анализа образцов QC увеличивают при регулярном анализе большого количества текущих образцов. Частоту испытания QC можно снизить, если доказана стабильность результатов испытаний. При обеспечении качества результатов испытаний прецизионность анализа образца QC должна соответствовать прецизионности настоящего метода испытаний.

X1.5 Рекомендуется по возможности, чтобы тип регулярно используемого образца QC был представительным по отношению к регулярно анализируемому материалу. Следует обеспечить наличие необходимого количества образца QC на время использования метода. Образец QC должен быть однородным и стабильным при хранении. Более подробная информация по использованию образцов QC и методам построения графиков приведена в ASTM D 6809 и ASTM MNL 7.

⁵⁾ Руководство по представлению результатов анализа данных с использованием контрольных карт ASTM MNL 7, 6th ed., можно получить в ASTM International Headquarters.

Приложение ДА
(справочное)**Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам**

Таблица Д.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ASTM D 1193	—	*
ASTM D 3437	—	*
ASTM D 6809	—	*
ASTM E 29	—	*
ASTM E 203	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.

УДК 547.52:543.613.22:543.064:006.354

ОКС 71.080

Ключевые слова: ароматические углеводороды и их смеси, определение следовых количеств воды, кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру

Редактор Е.И. Мосур
 Технические редакторы В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова
 Корректор Е.Р. Аронян
 Компьютерная верстка С.В. Сухарева

Сдано в набор 18.10.2019. Подписано в печать 27.11.2019. Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$. Гарнитура Ариал.
 Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
www.jurisizdat.ru y-book@mail.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
 для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru