ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57824— 2017

РАСТВОРИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИЕ

Определение содержания воды методом кулонометрического титрования Карла Фишера

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Ассоциацией «Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств — участников СНГ по сближению регуляторных практик» (Ассоциация «НП КИЦ СНГ») на основе собственного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 60 «Химия»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 октября 2017 г. № 1489-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Е1064—12 (2012) «Стандартный метод определения содержания воды в органических растворителях методом кулонометрического титрования Карла Фишера» [ASTM E1064—12 (2012) «Standard test method for water in organic liquids by coulometric Karl Fischer titration», IDT].

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

В Российской Федерации 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 1
4 Назначение и применение 2
5 Влияющие факторы 2
6 Аппаратура 2
7 Реактивы 2
8 Требования безопасности 3
9 Отбор проб 3
10 Подготовка аппаратуры 3
11 Верификация калибровки 4
12 Проведение испытаний 4
13 Обработка результатов 5
14 Запись результатов 5
15 Прецизионность и отклонение 5
Приложение Х (справочное) Прецизионность и систематическая погрешность при анализе гликолей . . 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РАСТВОРИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИЕ

Определение содержания воды методом кулонометрического титрования Карла Фишера

Organic liquids. Determination of water content
by method of coulometric Karl Fischer titration

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения воды в диапазоне от 0 до 2,0 % масс. в большинстве жидких органических химических веществ при помощи реактива Карла Фишера методом автоматического кулонометрического титрования. Данный метод не применим для сжиженных газовых продуктов, таких как сжиженный нефтяной газ (СНГ), бутан, пропан, сжиженный природный газ (СПГ) и т. д.

1.2 Значения, записанные в единицах системы СИ, считают стандартными. Никакие другие единицы измерений не включены в стандарт.

1.3 Необходимо изучить текущие паспорта безопасности материалов (MSDS) для подробной информации о токсичности, процедурах первой помощи, погрузочно-разгрузочных работах и технике безопасности.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов безопасности, связанных с использованием данных методов испытаний. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение правил безопасности и охраны здоровья (персонала), а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ASTM D1193, Specification for reagent water (Технические условия на лабораторную воду)

ASTM E180, Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals (withdrawn 2009) [Метод определения точности методов АСТМ для анализа и испытаний промышленных и специализированных химических веществ (отменен в 2009 г.)]

ASTM E203, Test method for water using volumetric Karl Fischer titration (Объемный метод определения содержания воды титрованием по Карлу Фишеру)

3 Сущность метода

3.1 Настоящий метод основан на реакции Карла Фишера для определения содержания воды — восстановление йода диоксидом серы в присутствии воды с образованием триоксида серы и йодоводородной кислоты. Реакция проходит только в присутствии пиридина или другого органического основания и метанола или другого спирта. В отличие от объемного метода Карла Фишера, в котором в качестве реактивов применяют йод, при кулонометрическом титровании йод генерируют электролитически и результат определяют на основании закона Фарадея.

Издание официальное

4 Назначение и применение

4.1 Кулонометрический метод подходит для определения низких содержаний воды в органических жидкостях. Точность и прецизионность кулонометрического метода снижаются при содержании воды значительно больше, чем 2,0 %, из-за трудности измерений при малых размерах образцов. Метод испытаний предполагает 100-процентную эффективность при образовании йода. Проверка эффективности приведена в таблице 1 и 12.1 примечание 2.

5 Влияющие факторы

5.1 Примеси, оказывающие влияние при объемном титровании по методу Карла Фишера.

5.2 Органические соединения, в которых вода может быть определена непосредственно, и соединения, в которых вода не может быть определена непосредственно, но в которых примеси могут быть устранены с помощью соответствующих химических реакций, приведены в АСТМ Е203.

6 Аппаратура

6.1 Автоматический титратор, состоящий из блока управления, сосуда для титрования, двойного платинового чувствительного электрода, генератора в сборе и магнитной мешалки. Прибор осуществляет кулонометрическое образование йода, который вступает в реакцию в стехиометрическом соотношении с водой, присутствующей в растворе образца. Количество электричества, Кл, необходимое для образования реагента, преобразуется в воду, мкг, которая передается на цифровой дисплей.

6.2 Шприц вместимостью 50 $см^3$, оснащенный иглой длиной 115 мм, для удаления избытка раствора из титровальной камеры.

Примечание — Промывают все стеклянные шприцы и иглы безводным ацетоном после очистки, затем высушивают в печи при температуре 100 °С в течение 1 ч и помещают в осушитель. Пластиковые шприцы утилизируют после использования.

6.3 Шприц вместимостью 20 $см^3$, оснащенный иглой длиной 115 мм, для удаления избытка раствора из титровальной камеры.

6.4 Шприц вместимостью 1 или 5 $см^3$, оснащенный иглой длиной 115 мм, для удаления избытка раствора из титровальной камеры.

6.5 Шприц вместимостью 5 $мм^3$, оснащенный иглой длиной 115 мм, для удаления избытка раствора из титровальной камеры.

6.6 Фторуглеродная уплотнительная паста или ТФЭ-фторуглерод, для того чтобы запечатать титровальную камеру от попадания атмосферной влаги.

6.7 Перегородка, чтобы запечатать вход в титровальную камеру, но сделать возможным введение образцов с помощью иглы с минимумом попадания влаги. Заменить сывороточные крышки и перегородки в соответствии с требованиями для предотвращения утечки воздуха.

6.8 Сывороточные бутылки.

6.9 Печь с регулированием температуры при 100 ± 5 °С.

6.10 Осушитель стандартного лабораторного типа с цветным индикатором.

6.11 Аналитические весы, способные взвешивать с точностью до ± 0,0001 г.

7 Реактивы

7.1 Степень чистоты реактивов

Если не указано иное, все реактивы должны соответствовать требованиям Комитета аналитических реактивов Американского химического общества. Иная степень чистоты может быть использована при условии, если установлено, что реактив обладает достаточно высокой степенью чистоты при его использовании без уменьшения точности определения.

7.2 Очищенная вода

Если не указано иное, следует использовать воду типа II и типа III по АСТМ Д1193.

7.3 Реактивы Карла Фишера

Коммерческие кулонометрические реактивы Карла Фишера коммерчески доступны для использования с автоматическими титраторами для определения содержания воды. Традиционно органическим основанием, используемым в реактивах Карла Фишера, был пиридин. Также доступны реактивы, не содержащие пиридин, которые используют для приборов Карла Фишера. Реактивы, не содержащие пиридин, менее токсичны, менее пахучи и более стабильны, чем реактивы, содержащие пиридин. Кулонометрическое титрование требует два раствора реагентов: анолитный, или раствор титровального растворителя, и католитный, или генераторный раствор титранта. Тем не менее в настоящее время доступны реагенты, содержащие один или два компонента системы. Однокомпонентная система содержит все компоненты, необходимые для титрования Карла Фишера, в одном растворе. Двухкомпонентная система включает в себя отдельные растворители для растворителя и титранта.

7.3.1 Генераторный раствор титранта (католитный), содержащий йод, диоксид серы, пиридин или органическое основание и метанол или другой спирт для смешивания йода с реакционной смесью.

7.3.2 Раствор титровального растворителя (анолитный) приготавливают в соответствии со спецификациями на прибор.

7.3.3 Нейтрализующий раствор метанол, содержащий примерно 20 мг $H_2O/см^3$.

8 Требования безопасности

8.1 Реагенты содержат одно или более из следующих веществ: йод, пиридин или другое органическое основание, диоксид серы и метанол или другой спирт. Надевают химически стойкие перчатки при смешивании реагентов и удалении раствора из титровальной камеры. Необходимо проявлять осторожность, чтобы избежать вдыхания паров реагентов или прямого контакта реагента с кожей.

9 Отбор проб

9.1 Из-за низкой концентрации воды для измерений необходимо проявлять осторожность при отборе проб, чтобы избежать попадания в образец влаги из контейнера для образца или атмосферы.

9.1.1 Перед использованием сушат бутылки и крышки для образца в течение ночи в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Дают остыть в осушителе перед заполнением и запечатыванием.

9.1.2 Заполняют бутылку для образца как можно быстрее в пределах 25 мм от верхней части и немедленно запечатывают.

9.2 Удаляют тестовые образцы для анализа из бутылки для образца шприцем с сухой иглой. Вводят сухой азот в бутылку для пробы шприцем, чтобы смешать образец, который удаляется.

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Очищают, сушат и монтируют титровальную камеру в соответствии с руководствами изготовителя. Используют фторуглеродную пасту или ТФЭ-фторуглерод для запечатывания верхней и нижней частей камеры от попадания атмосферной влаги. Подключают провода датчиков и электродных генераторов к титратору.

10.2 Подготавливают раствор для титрования в соответствии с руководствами изготовителя прибора и заполняют резервуар прибора в соответствии с руководствами изготовителя.

10.3 Добавляют генераторный раствор в генератор и снимают крышку. Поверхность генераторного раствора должна быть ниже уровня раствора для титрования для предотвращения обратного потока загрязнения раствора для титрования. Генераторный раствор необходимо периодически удалять для поддержания низкого уровня.

10.4 Перемешивают титровальный раствор, осторожно взбалтывая титровальную камеру для удаления остатков влаги на стенах. Перемешивают раствор не менее 20 мин.

10.5 Шприцем объемом 20 $см^3$, оснащенным иглой длиной 115 мм, отбирают 15 $см^3$ нейтрализующего раствора. Вставляют иглу через перегородку и опускают наконечник чуть ниже поверхности титровального раствора.

10.6 Медленно вводят нейтрализующий раствор в титровальный раствор до изменения цвета от коричневого до светло-красного. Это указывает на приближение конечной точки титрования. Очень медленно продолжают добавление, пока не загорится индикатор «ON», указывающий на присутствие избытка воды, затем осторожно вынимают шприц с иглой. Требуемый объем нейтрализующего раствора находится в пределах от 5 до 15 $см^3$. Дают системе стабилизироваться в течение 1 ч.

11 Верификация калибровки

11.1 Для различных автоматических титраторов могут варьироваться процедуры калибровки. Обращаются к руководству по эксплуатации для использования автоматических титраторов. Стабильные расфасованные стандарты воды для контроля качества коммерчески доступны с 10 мг/кг, 100 мг/кг и 1 % содержанием воды. Желательно проверять калибровку стандартным раствором, который соответствует ожидаемому диапазону воды в образцах.

11.2 Рекомендуется, чтобы контрольная диаграмма измерения контроля качества стандартного образца строилась в соответствии с общепринятыми правилами[1)]. Измеряют контрольный образец перед каждым использованием испытуемого образца. Если измеренное значение превышает ±5 % от известного количества, принимают соответствующие меры, прежде чем приступить к испытанию образца.

Примечание — Может потребоваться замена раствора реагентов.

12 Проведение испытаний

12.1 Собирают сухой шприц и иглу и прикрепляют небольшой кусочек резиновой пробки на кончик иглы. Отбирают от 1 до 2 $см^3$ образца и перемещают содержимое в контейнер для отходов. Необходимый объем образца выбирают по таблице 1. Получают массу тары до ±1 мг.

Примечание 1 — Если многократные анализы выполняются на одном исследуемом образце или отбирают заметный объем испытуемого образца, небольшое давление должно поддерживаться на бутылке для образца с помощью иглы, прикрепленной к источнику сухого азота.

Примечание 2 — Если доступны шприцы требуемой точности, измеренный объем образца может быть введен, и масса рассчитывается из объема и плотности.

Таблица 1 — Выбор объема образца

Ожидаемое содержание воды	Объем образца, $см^3$
От 0 до 500 мг/кг	5,0
От 500 до 1000 мг/кг	2,0
От 1000 до 2000 мг/кг	1,0
От 0,2 до 0,5 % масс.	0,5
От 0,5 до 2,0 % масс.	0,1

12.2 С помощью стабилизированного анализатора осторожно вставляют иглу через перегородку ниже уровня раствора в титровальной камере. Медленно вводят образец в титровальный раствор и начинают титрование. Вынимают иглу шприца, запечатывают и снова взвешивают с точностью до ± 1 мг для определения точной массы образца. Записывают объем воды, мкг.

Примечание 1 — После многочисленных анализов уровень растворителя в титровальной камере, возможно, придется уменьшить. Сливают с помощью шприца вместимостью 50 $см^3$ или путем частичного слива раствора, если титровальная камера снабжена запорным краном. Сливают раствор и заменяют свежим титровальным раствором, когда устойчивое значение не может быть получено.

Примечание 2 — Заменяют генераторный раствор, когда он становится желтым и устойчивое значение не может быть получено.

---

1) Руководство АСТМ по представлению данных и анализу контрольных диаграмм. 7-е изд. Руководство АСТМ серии MNL 7A.

13 Обработка результатов

13.1 Содержание воды в образце с точностью до 0,001 % масс. вычисляют по формуле

$$\text{Содержание воды, \% масс.} = \frac{\text{масса воды, мкг}}{\text{масса образца, г} \cdot 10\,000}. \quad (1)$$

14 Запись результатов

14.1 Записывают процентное содержание воды с точностью до 0,001 % масс.

15 Прецизионность и отклонение

15.1 Прецизионность. Данный критерий используют для оценки применимости результатов при использовании реактивов на основе пиридина (см. 15.2 примечание).

15.1.1 Повторяемость (единичного анализа) — коэффициент вариации для одного определения составляет 1,39 %. 95-процентный предел разницы между двумя такими результатами составляет 3,9 %.

15.1.2 Внутрилабораторная прецизионность — коэффициент вариации результатов (каждое среднее двух определений), полученных одним и тем же лаборантом в разные дни, составляет 2 %. 95-процентный предел между двумя такими средними составляет 5,6 %.

15.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная) — коэффициент вариации результатов (каждое среднее двух определений), полученных лаборантами в разных лабораториях, составляет 6,12 %. 95-процентрый предел между двумя такими средними составляет 17,1 %.

15.2 Отклонение. В данном методе испытаний отклонение не было определено, так как отсутствует необходимый справочный материал.

Примечание — Высокая прецизионность основана на межлабораторном исследовании образцов толуола, этилацетата, этанола и ацетонитрила, содержащих примерно 0,02, 0,16, 0,52 и 2,04 % масс. воды соответственно. Один лаборант в каждой из восьми лабораторий проводил одинаковые определения в два разных дня, в общей сложности 128 определений. Пять значений для толуола были отброшены. ASTM E180 и специальная компьютерная программа для анализа дисперсии отброшенных значений были использованы для расчета прецизионности.

15.3 Прецизионность. Ниже приведен пример прецизионности, полученной при межлабораторном испытании для определения воды с реагентами, не содержащими пиридин (см. 15.3.2 примечание).

15.3.1 Повторяемость. Значения, полученные одним и тем же лаборантом, следует считать подозрительными, если они отличаются от значений, приведенных в таблице 2 для содержания воды, которые наиболее близко соответствуют образцу.

15.3.2 Воспроизводимость. Средний результат значений, полученных в одной лаборатории, не должен отличаться от значений другой лаборатории по таблице 2 для приведенных значений уровня содержания воды.

Примечание — Внутрилабораторные испытания проводились в 2000 году на трех образцах полиола, содержащих примерно 0,03, 0,42 и 1,60 % масс. воды. Один лаборант проводил определения и повторял их на второй день. Обработка оценки точности проводилась по ASTM E180.

Таблица 2 — Повторяемость и воспроизводимость

Содержание воды, % масс.	95-процентный предел	
	Повторяемость, %	Воспроизводимость, %
0,03	2,8	15,9
0,42	3,1	3,2
1,60	3,1	5,2

15.3.3 Отклонение. В данном методе испытаний отклонение не было определено.

Приложение X
(справочное)

Прецизионность и систематическая погрешность при анализе гликолей

X.1 В 2007 году Международным комитетом АСТМ Е15 по промышленным и специальным химикатам проведено и завершено межлабораторное исследование № 52 для определения прецизионности данных для шести методов испытаний, используемых при анализе гликолей. Прецизионность этого метода испытания основана на межлабораторных испытаниях по АСТМ Е1064, проведенных в 2007 году. Каждой из 17 лабораторий было предложено проверить три различных материала. 14 лабораторий тестировали моноэтиленгликоль (МЭГ), 13 лабораторий тестировали диэтиленгликоль (ДЭГ), и 13 лабораторий тестировали триэтиленгликоль (ТЭГ). Каждый результат теста представлял собой индивидуальное определение. По два определения были проведены в каждый из двух дней, в общей сложности четыре результата испытаний для одного анализа. Следует отметить, что восемь лабораторий использовали одного лаборанта, семь лабораторий использовали двух лаборантов (в разные дни), две лаборатории не представили такую информацию. В случае отсутствия значений для одной или нескольких лабораторий эта информация была отмечена в протоколе[1)].

Таблица X.1 — Содержание воды в органических растворителях при кулонометрическом титровании Карла Фишера

Результаты испытаний, % масс.	Образец	Средне-арифметическое всех лабораторий	Стандартное отклонение повторяемости	Промежуточное стандартное отклонение	Стандартное отклонение воспроизводимости	Предел воспроизводимости	Промежуточные единицы	Предел воспроизводимости
Вода	МЭГ	0,0086	0,0009	0,0014	0,0025	0,0026	0,0038	0,0071
Вода	ДЭГ	0,0649	0,0012	0,0014	0,0049	0,0032	0,0039	0,0137
Вода	ТЭГ	0,0498	0,0019	0,0129	0,0157	0,0054	0,0361	0,0439

X.1.1 Повторяемость. Два результата, полученные в одной лаборатории, должны оцениваться не эквивалентно, если они отличаются более чем на значение «r» для этого материала; «r» — интервал, представляющий критическую разницу между двумя результатами испытаний для одного и того же материала, полученными одним и тем же лаборантом с использованием одного и того же оборудования в тот же день и в той же лаборатории.

X.1.2 Воспроизводимость. Два результата испытаний должны оцениваться не эквивалентно, если они отличаются более чем на значение «r» для этого материала; «r» — интервал, представляющий разницу между двумя результатами испытаний для одного и того же материала, полученными разными лаборантами с использованием различного оборудования в разных лабораториях.

X.1.3 Промежуточная прецизионность. Полученное на следующий день стандартное отклонение в лаборатории для результатов, полученных одним и тем же лаборантом, вычисляют на основе статистического анализа по АСТМ Е180. Метод был использован для оценки промежуточной прецизионности. Статистический анализ был проведен с использованием программного обеспечения для статистического анализа SAS.

X.1.3.1 Анализ по АСТМ Е180 рассматривает два результата испытаний от каждого дня для повторяемости, промежуточной прецизионности и повторяемости для каждого анализа. Повторяемость оценивают из двух выборок повторяющихся результатов испытаний в течение каждого дня, и промежуточная точность будет оценена по среднему двух дней всех лабораторий.

X.1.4 Все результаты оценивают с вероятностью 95 %.

X.2 Отклонение. В момент проведения исследования не было какого-либо признанного опорного материала, пригодного для определения отклонения данного метода испытаний.

X.3 Прецизионность данных была определена на основе статистического обследования квалифицированных результатов из 17 лабораторий для трех веществ. Эти три вещества были описаны как

Вещество 1: Моноэтиленгликоль;

Вещество 2: Диэтиленгликоль;

Вещество 3: Триэтиленгликоль.

X.3.1 Для того чтобы судить об эквивалентности двух результатов испытаний, рекомендуется выбрать вещество, наиболее близкое по характеристикам к исследуемому материалу.

[1)] Детали данного исследования приведены в протоколе испытаний № Е-15-1062.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ASTM D1193	NEQ	ГОСТ 6709—72 «Вода дистиллированная. Технические условия»
ASTM E180	NEQ	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 1. Основные положения и определения»
ASTM E203	—	*

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

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 547.22:006.354 ОКС 71.080.01

Ключевые слова: вода, объемное определение по Карлу Фишеру, органические растворители, пиридин

БЗ 11—2017/156

Редактор *А.А. Кабанов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Л.В. Софейчук*

Сдано в набор 27.10.2017 Подписано в печать 28.11.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,27. Тираж 23 экз. Зак. 2451.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru