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
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык 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 АСТМ Д 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»).

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

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 ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 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.ru)

© Стандартинформ, 2015

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ИХ СМЕСИ

Определение следовых количеств воды кулонометрическим Титрованием по Карлу Фишеру

Aromatic 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 АСТМ Е 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.

2.1 Стандарты АСТМ[1)]

АСТМ Д 1193 Спецификация на воду реактив (ASTMD 1193, Specification for reagent water)

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

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

АСТМ Е29 Методика использования значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям (ASTM E 29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications)

АСТМ Е203 Метод определения воды с использованием волюметрического титрования по Карлу Фишеру (ASTM E203, Test method for water using volumetric Karl Fischer titration)

2.2 Другие документы

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

[1)] Уточнить ссылки на стандарты АСТМ можно на сайте АСТМ gost.e-ecolog.ru лужбе поддержки клиентов АСТМ: gost.e-ecolog.ru нформационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

[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:gost.e-ecolog.ru

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

$$H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3RN \rightarrow (RNH)\,SO_4CH_3 + 2\,(RNH)I\,, \qquad (1)$$

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 реактивы.

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 реактивах KF с образованием йода, что приводит к ошибочно низким значениям содержания воды.

5.3 Более подробное обсуждение помех для метода KF приведено в АСТМ Е203 и других источниках[3)].

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 реактивы, рассчитанные для катодного восстановления. При введении образца, содержащего воду, в анодное отделение 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.

6.1.2 Однокамерная электролитическая ячейка

Однокамерная электролитическая ячейка состоит из герметичного сосуда с анодным и катодным электродами (непористая катодная ячейка), двойного платинового индикаторного электрода и заполнена реактивом 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 $см^3$.

6.3 Стандартный газонепроницаемый шприц вместимостью 10мкл.

6.4 Пробка или септа из силиконовой резины или эквивалентная.

[3)]Mitchell, J. Jr. and Smith, D. M., Aqua me try –A treatise on Methods for the Determination of Water, Part III–The Karl Fischer Reagent, 2nded., J. Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1977.

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 реактивов Американского химического общества[4)], если такие спецификации доступны. Можно использовать реактивы другой квалификации, если установлено, что реактив 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 реактив, рекомендованный изготовителем титратора.

7.4 Катодный раствор

Для двухкамерной электролитической ячейки используют реактив, рекомендованный изготовителем титратора.

7.5 Реактив для однокамерной электролитической ячейки

Используют реактив, 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 дм^3 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 2 дня в шкафу для легко воспламеняющихся жидкостей или в вытяжном шкафу.

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.

[4)] Reagent Chemicals, American chemical society specifications, American chemical society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификации Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Annular 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. Pharmacopeia Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

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 KF 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 стандартизирован, т. к. йод генерируется стехиометрически в процессе титрования. При этом рекомендуется проверять точность прибора, анализируя:

a) доступный стандартный раствор реактива для проверки точности определения, содержащий известное количество растворенной воды в соответствующем растворителе;

b) известное количество реактива 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) H_2O.Отклонение от точного значения должно быть не более 65%.

11 Подготовка аппаратуры

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

11.2 Реактивы 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 реактива.

11.4 Общий объем раствора, включая объем пробы, в анодном отделении электролитической ячейки для титрования может влиять на KF реакцию. Как правило, общий объем пробы, вводимой в анодное отделение электролитической ячейки, не должен превышать 50% первоначального объема реактива. Если реактивы становятся излишне разбавленными, они могут оказывать негативное воздействие на стехиометрию и скорость реакции KF. Этот факт следуе 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 реактивов.

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 пробыв 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 $см^3$. Для другого количества повторных анализов и размеров пробы выполняют аналогичные вычисления. В таблице 2 приведен пример определения вместимости шприца для введения пробразного 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 5 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 эксикаторе.

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 пластинки.

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.

Примечание 1 – Количество фактических процедур, выполняемых при проведении анализа, зависит от марки и модели используемого титратора. В большинстве случаев требуется нажать на 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

$$\text{мг/кг } H_2O = (W/M)\ K, \qquad (2)$$

где W–определенное количество H_2O, мкг;
M–масса введенной пробы, г, взвешенная с точностью до 0,001г;
K–коэффициент пересчета, равный1000 г/кг, деленному на1000 мкг/мг.

14 Прецизионность и смещение

14.1 Прецизионность

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

Т а б л и ц а 3 – Повторяемость

Среднеарифметическое значение содержание воды, мг/кг	Повторяемость, мг/кг
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 Х1
(справочное)

Контроль качества

Х1.1 Эффективность работы прибора или процедуры испытания подтверждаю тна основании анализа образца контроля качества (QC).

Х1.2 Перед проведением контроля процесса измерений пользователю настоящего метода испытаний следует определить среднеарифметическое значение и пределы контроля качества образца QC по АСТМ Д 6809 и АСТМ MNL 7[5)].

Х1.3 Записывают результаты контроля качества и анализа контрольных карт или других статистически эквивалентных методов для установления статистического статуса контроля процесса испытания (см. АСТМ Д 6809 и АСТМ MNL 7). При получении значений, выходящих за пределы контрольных, следует установить причину. Результаты этого исследования могут, но не обязательно, привести к необходимости калибровки прибора.

Х1.4 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.

Х1.5 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 АСТМ Д 6809 и АСТМ MNL 7.

[5)] Руководство по представлению результатов анализа данных с использованием контрольных карт. ASTM MNL 7, 6th ed., можнополучитьв ASTM International Headquarters.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта АСТМ	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 1193—06(2011)	–	*
АСТМ Д 3437—11	–	*
АСТМ Д 6809—02(2012)	–	*
АСТМ Е 29—13	–	*
АСТМ Е 203—08	–	*

*Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта АСТМ. Перевод данного стандарта АСТМ находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 547.52:543.613.22:543.064:006.354 ОКС 71.080 ОКСТУ 2409

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

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60х84 1/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 1110.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru