ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54281— 2010

НЕФТЕПРОДУКТЫ, СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА И ПРИСАДКИ

Метод определения воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1117-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 6304—07 «Метод определения воды в нефтепродуктах, смазочных маслах и присадках кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру» (ASTM D 6304—07 «Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 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

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2012

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 Значение и использование 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 Процедура С (с вспомогательным испарением воды) 6
14 Проверка контроля качества 6
15 Обработка результатов 7
16 Оформление результатов 7
17 Прецизионность и отклонение (смещение) 7
Приложение Х1 (справочное) Руководство для проведения анализа воды по методу Карла Фишера 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 10

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ, СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА И ПРИСАДКИ

Метод определения воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру

Petroleum products, lubricating oils and additives.Test method for determination of water by coulometric Karl Fischer titration

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт[1)] распространяется на нефтепродукты и углеводороды и устанавливает метод прямого определения воды в диапазоне от 10 до 25000 мг/кг 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 Значения, указанные в единицах СИ, должны рассматриваться как стандартные.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с использованием данного метода испытания. 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[2)]:

АСТМ Д 1193 Спецификация на реактивную воду (ASTM D 1193, Standard specification for reagent water)

[1)] Этот метод находится под юрисдикцией комитета АСТМ Д02 «Нефтепродукты и смазочные материалы» и непосредственным контролем подкомитета Д02.02.0В «Отбор проб, осадок и вода».

Решение о последнем издании стандарта было принято 15 июля 2007 г. и опубликовано в августе 2007 г. Первоначально стандарт был утвержден в 1998 г. Предыдущее издание было утверждено в 2004 г. как АСТМ Д 6304—04а.

[2)] Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. В случае недатированных ссылок – последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

За информацией по указанным АСТМ файлам следует обращаться на сайт АСТМ gost.e-ecolog.ru эрвисную службу gost.e-ecolog.ru нформацию по ежегодникам АСТМ можно найти на сайте АСТМ в разделе Document Summary.

АСТМ Д 1298 Определение плотности, относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов методом с использованием ареометра (ASTM D 1298, Test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method)

АСТМ Д 4052 Определение плотности и относительной плотности жидкостей цифровым плотномером (ASTM D 4052, Test method for density and relative density of liquids by digital density meter)

АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов (ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products)

АСТМ Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов (ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products)

АСТМ Д 5854 Руководство по смешиванию и работе с жидкими образцами нефти и нефтепродуктов (ASTM D 5854, Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products)

АСТМ Е 203 Определение воды методом объемного титрования по Карлу Фишеру (ASTM E 203, Test method for water using volumetric Karl Fischer titration)

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, поэтому в стандарте приведено два способа проведения испытания.

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 использование

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.

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 мг/кг 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 АСТМ Е 203.

Некоторое влияние веществ типа кетонов может быть устранено при использовании соответствующих реактивов.

5.2 Влияние меркаптанов и сульфидов на результаты определения воды в диапазоне от 10 до 200 мг/кг 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 мг/кг.

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

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 воды. Работы с этими устройствами проводят в соответствии с инструкциями изготовителя и не приведены в настоящем стандарте.

6.2 Шприцы

Ввод в ячейку для титрования испытуемого образца проводят с помощью стеклянных или пластмассовых шприцев с иглами подходящей длины. Ввод проводят через мембрану впускного окна. 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 мкл 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 мкл 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 мкл с точностью до 10 мкл; 500 мкл с точностью до 10 мкл; 1 мл с точностью до 0,01 мл; 2 мл с точностью до 0,01 мл и 3 мл с точностью до 0,01 мл. 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 другие указания отсутствуют, все реактивы должны отвечать требованиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[3)], где такие спецификации используются. 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

Вода должна быть на уровне реактивной и соответствовать типу II по АСТМ Д 1193.

7.3 Ксилол, х. ч., с содержанием воды не более 100—200 мг/кг, 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 точности, приведенные в разделе 17, были получены при использовании ксилола.

[3)] Химические реактивы, требования Американского химического общества, American Chemical Society, Washington, DC. Предложения по тестированию реактивов, отсутствующих в списке Американского химического общества, — см. Аналитические стандарты для химических лабораторий, BDH Ltd.,Poole, Dorset, U.K., и Фармокопею Соединенных Штатов и Национальный Формуляр, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

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 мг/кг, 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 Å с размером отверстий от 8 до 12 меш.

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 АСТМ Д 4057 и АСТМ Д 4177 или с аналогичными национальными стандартами, подготовленные и перемешанные в соответствии с АСТМ Д 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.

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

Ожидаемая концентрация воды	Масса образца, г или мл	Оттитрованная вода, мкг
От 10 до 100 мг/кг или мкг/мл включ.	3,0	От 30 до 300 включ.
» 10 » 500 мг/кг или мкг/мл »	2,0	» 200 » 1000 »
» 0,02 % » 0,1 %	1,0	» 200 » 1000 »
» 0,1 % » 0,5 %	0,5	» 500 » 2500 »
» 0,5 % » 2,5 %	0,25	» 1250 » 6250 »

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.

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 мм 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 мкг или 10 мкл 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 мг. 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 мг. 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 неделю.

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 мкл воды превышает (10000 ± 200) мкг.

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 XI.

13 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 мг/кг), используют испаритель воды, в который добавляют 10 $см^3$ белого масла.

Барботируют через масло сухой газообразный азот со скоростью приблизительно 300 $см^3$/мин. Нагревают масло до температуры, рекомендуемой изготовителем прибора данного типа для конкретного продукта.

13.2 Помещают (5,00 ± 0,01) г точно взвешенного вязкого образца в мерную колбу вместимостью 10 мл 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 $см^3$ растворенного образца в блок испарителя. Запускают последовательность операций. Следуют по стадиям от 11.1 до 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 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.

[4)] АСТМ МНЛ7 Руководство по предоставлению анализа данных контрольных карт, 6-е изд., ASTM International, W. Conshohocken, PA.

15 Обработка результатов

15.1 Концентрацию воды вычисляют по формулам:

$$\text{Концентрация воды, мг/кг} = \frac{W_1}{W_2} \quad (1)$$

или

$$\text{Концентрация воды, мкл/см}^3 = \frac{V_1}{V_2}, \quad (2)$$

где W_1 — масса оттитрованной воды, мг или мкг;
W_2 — масса используемого образца, кг или г;
V_1 — объем оттитрованной воды, мкл;
V_2 — объем используемого образца, мл.

15.2 Концентрацию воды в образце вычисляют по формулам:

$$\text{Концентрация воды, \% масс.} = \frac{W_1}{10000 W_2} \quad (3)$$

или

$$\text{Концентрация воды, \% об.} = \frac{V_1}{10 V_2}, \quad (4)$$

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:

$$\text{Вода, \% об.} = \text{вода, \% масс.} \left[\frac{\text{плотность образца при } t}{\text{плотность воды при } t}\right]; \quad (5)$$

$$\text{Вода, \% масс.} = \text{вода, \% об.} \left[\frac{\text{плотность образца при } t}{\text{плотность воды при } t}\right], \quad (6)$$

где t — температура испытания.

15.3.1 Плотность может быть измерена с использованием методов испытания по АСТМ Д 1298 и АСТМ Д 4052. Для выражения плотности (г/мл) используют формулы (5) и (6):

Вода, % об. = вода, % масс. × плотность образца при t (г/мл);

Вода, % масс. = вода, % об. × плотность образца t (г/мл).

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 А, В или С.

17 Прецизионность и отклонение (смещение)[5)]

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

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

17.1.1 Повторяемость (сходимость)

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.

Таблица 2

Прецизионность	Ввод образца, % об.	Ввод образца, % масс.
Повторяемость	$0{,}08852\,X^{0,7}$	$0{,}03813\,X^{0,6}$
Воспроизводимость	$0{,}5248\,X^{0,7}$	$0{,}4243\,X^{0,6}$
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее обозначение: X — среднее значение параллельных измерений.		

17.2 Отклонение (смещение)

Настоящий метод испытаний не имеет отклонения (смещения), поскольку кулонометрическое титрование может быть определено только в терминах настоящего метода испытания.

Приложение Х1
(справочное)

Руководство для проведения анализа воды по методу Карла Фишера

Х1.1 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.

Х1.1.1 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.

Х1.1.2 При низких концентрациях воды (менее 0,02 % масс.) влияние меркаптана и сульфидов (более 500 мг/кг серы) может быть существенным (метод испытаний по АСТМ Е 203).

Х1.1.3 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 °С не менее чем 1 ч и помещают немедленно в эксикатор.

Х1.1.4 Заполняют сухую охлажденную емкость (бутыль) по возможности быстро образцом до уровня 15 мм от верха и немедленно герметизируют.

Х1.1.5 После отбора аликвоты из бутыли сухим шприцем для подкожных инъекций вводят в бутыль шприцем сухой азот для заполнения свободного пространства.

Х1.1.6 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.

Х1.1.7 Хотя при кулонометрическом титровании стандартизация не обязательна, при использовании реактива ухудшается его эффективность, которую регулярно проверяют путем точного ввода 10000 мкг или 10 мкл чистой воды. Предложенные интервалы проверок — первоначально с новым (свежим) реактивом, затем после каждых десяти измерений.

Х 1.1.8 Ополаскивают чистый сухой шприц не менее трех раз порциями образца, которые отбрасывают, перед набором аликвоты образца для введения в сосуд для титрования.

Х1.1.9 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.

Х1.1.10 Разделяющие перегородки ячеек сосуда могут быть загрязнены остатками образцов. В таких случаях разбирают аппарат и чистят его кислотой.

Х1.1.11 Всякий раз, когда одна из нижеследующих ситуаций имеет место, заменяют анодный и катодный растворы, а затем повторяют подготовку аппарата, как указано в разделе 9.

Х1.1.11.1 Постоянно высокий и непостоянный фоновый ток.

Х1.1.11.2 Разделение фаз в анодной ячейке или электроды покрыты образцом.

Х1.1.11.3 Общее количество образца, добавленного в сосуд для титрования, превышает одну четвертую часть объема раствора в анодном пространстве.

Х1.1.11.4 Растворы в сосуде титрования находятся более одной недели.

Х1.1.11.5 Прибор показывает сообщения об ошибках, которые предполагают замену электродов.

Х1.1.11.6 Результат ввода 10 мкл воды превышает (10000 $\pm$ 200) мкг.

Х1.1.12 При загрязнении сосуда для титрования образцом следует полностью очистить анодную и катодную ячейки ксилолом. Никогда не следует использовать для очистки ацетон или подобные кетоны.

Приложение ДА
(справочное)

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

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 1193	—	*
АСТМ Д 1298	IDT	ГОСТ Р 51069—97 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром»
АСТМ Д 4052	—	*
АСТМ Д 4057	MOD	ГОСТ Р 52659—2006 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
АСТМ Д 4177	—	*
АСТМ Д 5854	—	*
АСТМ Е 203	—	*

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

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

УДК 665.733:006.354 ОКС 75.080 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефтепродукты, смазочные масла, присадки, вода, кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 09.02.2012. Подписано в печать 22.02.2012. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 146 экз. Зак. 184.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru