
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
57826—
2017

РАСТВОРИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ И ИХ СМЕСИ

Методы определения воды

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2019

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 англоязычной версии 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. № 1491-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D3401—97 (2012) «Стандартные методы определения воды в галогенсодержащих органических растворителях и их смесях» (ASTM D3401—97 (2012) «Standard test methods for water in halogenated organic solvents and their admixtures», IDT).

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

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Апрель 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, 2017, 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	1
4 Назначение и применение	2
5 Влияющие факторы	2
6 Аппаратура	2
7 Реактивы	2
8 Отбор проб	3
Кулонометрический метод определения содержания воды (метод А)	3
9 Сущность метода	3
10 Проверка точности приборов	3
11 Меры предосторожности	4
12 Проведение испытаний	4
13 Обработка результатов	5
Объемный метод определения содержания воды (метод В)	5
14 Сущность метода	5
15 Меры предосторожности	5
16 Стандартизация титранта	5
17 Проведение испытаний	5
18 Обработка результатов	6
19 Прецизионность и воспроизводимость	6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам	7
Библиография	8

РАСТВОРИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ И ИХ СМЕСИ

Методы определения воды

Halogenated organic solvents and their admixtures. Methods for determination of water

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает два метода определения воды в галогенсодержащих органических растворителях и их смесях титрованием по Карлу Фишеру. Концентрация определяемой в этих растворителях воды составляет от 2 до 1000 ppm.

1.1.1 Метод *A* — Кулонометрический метод определения содержания воды по Карлу Фишеру. Данный метод испытаний имеет высокую чувствительность (как правило, ниже 10 мкг H₂O), и его следует использовать при содержании воды ниже 50 ppm или небольшом объеме образца для определения содержания воды. Данный метод требует оборудования, специально предназначенного для кулонометрического титрования.

1.1.2 Метод *B* — Объемный метод определения содержания воды по Карлу Фишеру. Данный метод является более традиционным подходом определения содержания воды по Карлу Фишеру. Существуют титраторы, специально разработанные для объемного определения содержания воды по Карлу Фишеру, хотя многие автоматические титраторы, присутствующие на рынке, могут быть также приспособлены для титрования по данному методу.

1.2 Любой из этих методов может быть использован для определения содержания воды в галогенсодержащих растворителях в диапазоне от 15 до 500 ppm.

1.3 Данные методы предполагают использование титраторов Карла Фишера и соответствующих реагентов.

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. Конкретные меры предосторожности описаны в разделах 11 и 15.

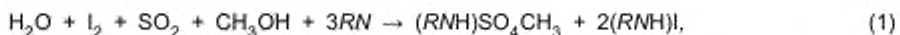
2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт:

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 По реакции Карла Фишера вода реагирует с йодом в присутствии диоксида серы, спирта и органического основания в соответствии с уравнением



где *RN* — органическое основание.

3.2 При объемном методе определения содержания воды галогенсодержащий образец добавляют к реактиву Карла Фишера, который обычно состоит из диоксида серы и амина, растворенного в безводном метаноле. Этот раствор титруют с безводным растворителем, содержащим йод. Первым стандартизируют титрант йода путем титрования с известным количеством воды.

3.3 При кулонометрическом методе определения содержания воды образец вводят в электролизер, где йод, необходимый для реакции с водой, получают анодным окислением йодида. Для данной методики не требуется определения точной концентрации растворов реагентов.

3.4 В обоих методах конечную точку определяют амперометрически с применением платинового электрода, который воспринимает резкое изменение сопротивления ячейки при реагировании йода со всей водой в образце.

4 Назначение и применение

4.1 Высокое содержание воды может оказывать вредное воздействие при использовании галогенсодержащих растворителей.

4.1.1 Вода может вызывать коррозию и появление пятен при использовании растворителей для очистки металлов.

4.1.2 Вода может уменьшить срок хранения аэрозольных препаратов.

4.1.3 Вода может препятствовать требуемой реакции при использовании растворителей в препаратах.

5 Влияющие факторы

5.1 Наличие в пробе некоторых соединений или классов соединений влияет на точность определения воды методом Карла Фишера.

5.2 Свободные галогены могут окислять йодат в реагентах Карла Фишера с образованием йода, это приводит к ошибочно низким значениям содержания воды.

5.3 Более подробное обсуждение влияний на определение содержания воды методом Карла Фишера можно найти в методе испытаний по ASTM E203 и источниках [1] и [2].

6 Аппаратура

6.1 Кулонометрический титратор (для метода А), состоящий из одиночной или двойной электролитической ванны, двойного платинового электрода, магнитной мешалки и блока управления.

6.2 Объемный титратор (для метода В), состоящий из ячейки для титрования, двойного платинового электрода, магнитной мешалки, разделительной бюретки и блока управления.

6.3 Шприцы объемом 2, 5, 10 или 20 см³.

6.4 Шприц объемом 5 мм³.

6.5 Силиконовые резиновые блоки или силиконовая резиновая перегородка.

6.6 Сушильный шкаф, циркулирующий воздух.

6.7 Эксикатор.

6.8 Аналитические весы с точностью взвешивания $\pm 0,01$ г.

7 Реактивы

7.1 Анодный реагент для двойной ванны титрования (только для метода А), используют реагент, рекомендованный производителем титратора.

7.2 Катодный реагент для двойной ванны титрования (только для метода А), используют реагент, рекомендованный производителем титратора.

7.3 Реагент для одиночной ванны титрования (только для метода А), используют реагент, рекомендованный производителем титратора.

7.4 Объемный титрант Карла Фишера (только для метода В), обычно состоящий из смеси органического амина, диоксида серы и йода, растворенного в негигроскопичных растворителях.

7.5 Растворитель Карла Фишера (только для метода В), обычно состоящий из смеси органического амина и диоксида серы, растворенного в безводном метаноле.

Примечание — Пиридин традиционно входит в состав реактивов Карла Фишера в качестве органического амина, но сейчас доступны в продаже вещества, не содержащие пиридин, и их предпочитают большинство производителей приборов Карла Фишера при работе с их оборудованием. Реагенты, не содержащие пиридин, менее токсичны, менее пахучи и более стабильны.

8 Отбор проб

8.1 Так как галогенсодержащие растворители обычно имеют низкое содержание воды, необходимо соблюдать осторожность, чтобы исключить попадание влаги из пробоотборника и атмосферы.

8.2 Без принятия надлежащих мер предосторожности при отборе проб большинство ошибок происходит при отборе проб, а не при самом процессе титрования.

8.3 Бюксы и крышки для них сушат в сушильном шкафу в течение нескольких часов. Крышку устанавливают на бюкс непосредственно после извлечения из сушильного шкафа.

8.4 Переносят растворитель в бюкс настолько возможно быстро. Регулируют уровень жидкости на 2—3 см от верхней части бюкса. Немедленно накрывают крышкой.

8.5 При отборе части пробы из бюкса для анализа по Карлу Фишеру используют пипетку или шприц, которые следует тщательно высушить. После отбора бюкс немедленно накрывают крышкой.

8.6 Если необходимо отобрать из бюкса более одной пробы или образец необходимо сохранить для анализа воды, покрывают верхнюю часть бюкса сухим азотом при отборе пробы. При использовании мембранной заглушки на крышке бюкса сухой азот вводят шприцом, в то время как часть пробы отбирают вторым шприцом.

Кулонометрический метод определения содержания воды (метод А)

9 Сущность метода

9.1 Ячейка двойной ванны для кулонометрического титрования состоит из герметичного сосуда, содержащего как анодное, так и катодное отделение. Анодное отделение содержит раствор, состоящий из диоксида серы, йодида и амина в метанольном или хлороформном растворителе. Катодное отделение содержит те же реагенты, оптимизированные для катодного восстановления.

9.2 Когда образец, содержащий воду, вводят в анодное отделение, электролитическая ячейка генерирует собственный источник йода из присутствующего йодида. Йод реагирует с водой стехиометрически, и завершение реакции определяют платиново-чувствительным электродом. Количество кулонов электричества, требуемых для образования необходимого количества йода, затем переводится микропроцессором в блок управления в единицах количества воды, присутствующей в образце.

9.3 Ячейка одиночной ванны для кулонометрического титрования состоит из герметичного сосуда с реагентом для одиночной ванны и двух платиновых электродов. Когда пробу, содержащую воду, вводят в сосуд, электролитическая ячейка генерирует собственный источник йода из присутствующего в реагенте для одиночной ванны йодида. Йод реагирует с водой стехиометрически, и завершение реакции определяют платиново-чувствительным электродом. Количество кулонов электричества, требуемых для образования необходимого количества йода, затем переводится микропроцессором в блок управления в единицах количества воды, присутствующей в образце.

10 Проверка точности приборов

10.1 Кулонометрические титраторы не имеют титранта, для которого требуется определить точную концентрацию, так как йод генерируется ячейкой для титрования. Тем не менее периодически следует проводить проверку точности приборов. Ее проводят путем титрования пробы с известным количеством воды и сравнения этого количества с количеством воды, определенным титратором.

10.2 При помощи шприца вместимостью 5 мм³ впрыскивают точно 3 мм³ воды в ячейку для титрования. После завершения титрования титратор должен показать объем 3 мкг воды. Отклонение от этого значения не должно превышать 10 %. Если значение превышает 10 %, для определения причины следует обратиться к руководству по эксплуатации прибора или к производителю.

10.3 Другим способом стандартные растворы, содержащие известное количество воды, растворенной или в метаноле, или в негигроскопичном растворителе, можно получить из реагентов поставщиков для проверки точности. Известное количество этих растворов титруют и сравнивают полученный объем с теоретическим объемом, указанным поставщиком.

11 Меры предосторожности

11.1 Количество кулонометрических реагентов рекомендовано для добавления к реакционной ячейке, и они, как правило, способны реагировать с количеством воды от 100 до 200 мг. Эти реагенты следует заменить, если они будут исчерпаны.

11.2 Кулонометрические реагенты гигроскопичны и должны храниться в плотно закрытых контейнерах для уменьшения поглощения атмосферной влаги.

11.3 Так как титратор автоматически генерирует йод, следует хранить реакционный сосуд в безводном состоянии, важно также герметично хранить ячейку, чтобы предотвратить попадание избыточной атмосферной влаги, которая уменьшает срок службы реагента.

11.4 Общий объем раствора в анодном отделении может влиять на реакцию Карла Фишера. Как правило, общий объем жидкой пробы, которую добавляют в реакционную ячейку, не должен превышать 50 % от исходного реагента в отсеке. Если реагенты слишком разбавлены, стехиометрия и скорость реакции Карла Фишера может оказывать негативное воздействие. Это следует учитывать при использовании больших размеров пробы.

11.5 Необходимо следовать руководствам производителей приборов.

12 Проведение испытаний

12.1 Устанавливают кулонометрический титратор в соответствии с инструкцией производителя и добавляют необходимое количество кулонометрических реагентов для катодного и анодного отделений титровальной ячейки.

12.2 Растворы должны быть обезвожены перед введением пробы. Это достигается либо предварительным титрованием содержимого ячейки, либо добавлением небольшого количества раствора йод-метанол до появления коричневой окраски.

12.3 Количество галогенсодержащего растворителя, вводимого в ячейку, зависит от количества воды в растворителе. В таблице 1 приведены рекомендуемые размеры пробы для предполагаемых концентраций воды.

Таблица 1 — Рекомендуемое количество пробы для кулонометрического титрования

Содержание воды, ppm	Масса пробы, г	Содержание воды, ppm	Масса пробы, г
1000	0,5	50	2,0
500	0,5	10	5,0
100	1,0	1	10,0

12.4 Тщательно очищают и сушат шприц для отбора проб. Шприц сушат в сушильном шкафу перед использованием.

12.5 Заполняют шприц с образцом до нужного уровня и отодвигают поршень, чтобы образец не остался в игле.

12.6 Накрывают иглу шприца блоком силиконовой резины или силиконового каучука для предотвращения испарения или утечки в процессе взвешивания.

12.7 Переносят заполненный шприц в аналитические весы и взвешивают шприц и его содержимое с точностью 0,01 г.

12.8 Снимают блок силикона и вставляют иглу в перегородку титровальной ячейки. Образец вводят медленно, не касаясь иглой поверхности анодного раствора. При нахождении иглы внутри ячейки убирают оставшуюся в игле пробу обратно в шприц и вынимают его из ячейки.

12.9 Вставляют блок силикона обратно на кончик иглы и повторно взвешивают пустой шприц. Разница между первым и вторым взвешиваниями будет количеством пробы, введенной в титровальную ячейку.

12.10 Марка и модель используемого титратора определяют конкретные шаги, выполняемые для осуществления титрования. В большинстве случаев необходимо нажать кнопку *старт титрования* на клавиатуре прибора непосредственно после введения пробы.

12.11 По окончании титрования количество воды, мкг или г, найденное в растворителе, будет отображено на дисплее прибора. Большинство приборов также рассчитывают концентрацию, ppm или %, если масса образца была занесена в панель управления прибора.

13 Обработка результатов

Содержание воды в растворителе вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{рт}} \text{H}_2\text{O} = \text{мкг H}_2\text{O/g введенного растворителя.} \quad (2)$$

Объемный метод определения содержания воды (метод В)

14 Сущность метода

14.1 Ячейка для объемного титрования состоит из закрытого стеклянного сосуда, содержащего двойной платиновый электрод. К ячейке добавляют подходящий растворитель (обычно на основе метанола). Пробу вводят в ячейку, смесь тщательно перемешивают и титруют реагентом Карла Фишера. Этот реагент состоит из органического амина, диоксида серы и йода, растворенного в негигроскопичном растворителе, например ксилоле. Йод реагирует с водой стехиометрически, и завершение реакции определяют платиновым электродом.

15 Меры предосторожности

15.1 Следует герметично хранить ячейку, чтобы предотвратить попадание избыточной атмосферной влаги, которая уменьшает срок службы реагента.

15.2 Общее количество раствора в ячейке для объемного титрования может влиять на реакцию Карла Фишера. Как правило, общий объем жидкой пробы, которую добавляют к ячейке, не должен превышать 100 % от исходного реагента в ячейке. Если реагенты слишком разбавлены, стехиометрия и скорость реакции Карла Фишера может оказывать негативное воздействие.

15.3 Все растворители и реагенты должны быть защищены от атмосферной влаги. На всех контейнерах для хранения должны быть использованы сушильные шкафы и молекулярные сита.

15.4 Хорошее перемешивание титровальной ячейки необходимо для быстрого смешения раствора в процессе титрования, для того чтобы электрод корректно определил конец титрования.

15.5 Необходимо следовать руководствам производителей приборов.

16 Стандартизация титранта

16.1 Поскольку эффективность воды титранта должна быть известна для точного определения влажности, его титр следует проверять на регулярной основе.

16.2 Титранты не на основе метанола более стабильны, чем их аналоги на основе метанола, и поэтому рекомендованы для определения низких содержаний влаги, обычно встречающихся в галогенсодержащих растворителях.

16.3 Для определения титра используют шприц вместимостью 5 мм³ и вводят точно 3 мм³ воды в титровальную ячейку, содержащую растворитель, предварительно титрованную для удаления остаточной влаги. После завершения реакции объем израсходованного титранта вычисляют по формуле

$$3,0 \text{ мг H}_2\text{O/cm}^3 \text{ израсходованного титранта} = \text{мг/cm}^3 \text{ H}_2\text{O эквивалента титранта.} \quad (3)$$

16.4 Другим способом стандартные растворы либо метанола, либо негигроскопичного растворителя с известным количеством воды, добавляемой к ним, можно получить из реагентов для стандартизации титра от поставщика.

17 Проведение испытаний

17.1 Устанавливают объемный титратор согласно руководствам производителя.

17.2 Заполняют очищенную и высушенную титровальную ячейку необходимым количеством растворителя. Требуемое минимальное количество будет достаточным для покрытия концов электродов и кончика титровальной бюретки.

17.3 Выбирают скорость перемешивания, достаточную для создания четко определяемого вихря с растворителем.

17.4 Предварительно титруют растворитель, чтобы удалить всю влагу перед введением в образец.

17.5 Количество галогенсодержащего растворителя, вводимого в ячейку, зависит от количества воды в растворителе. В таблице 2 приведены рекомендуемые количества пробы для предполагаемых концентраций воды.

Примечание — В большинстве случаев титрант емкостью 1 или 2 мг $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ наиболее применим для определения содержания воды в галогенсодержащих растворах.

Таблица 2 — Рекомендуемое количество пробы для объемного титрования

Содержание воды, ppm	5 мг $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ титранта, г	2 мг $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ титранта, г	1 мг $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ титранта, г
1000	От 2,5 до 10,0 включ.	От 2,5 до 10,0 включ.	От 0,5 до 5,0 включ.
500	От 5,0 до 20,0 включ.	От 5,0 до 20,0 включ.	От 1,0 до 10,0 включ.
100	Св. 20,0	От 10,0 до 20,0	От 5,0 до 20,0
50		20,0	От 10,0 до 20,0
10		Св. 20,0	Св. 20,0

17.6 Тщательно очищают и сушат шприц для отбора проб. Шприц сушат в сушильном шкафу перед использованием.

17.7 Заполняют шприц образцом до нужного уровня и отодвигают поршень, чтобы образец не остался в игле.

17.8 Накрывают иглу шприца блоком силиконовой резины или силиконового каучука для предотвращения испарения или утечки в процессе взвешивания.

17.9 Переносят заполненный шприц в аналитические весы и взвешивают шприц и его содержимое с точностью до 0,01 г.

17.10 Снимают блок силикона и вставляют иглу в перегородку ячейки для титрования. Образец вводят медленно, не касаясь иглой поверхности анодного раствора. При нахождении иглы внутри ячейки для титрования убирают оставшуюся в игле пробу обратно в шприц и вынимают его из ячейки.

17.11 Вставляют блок силикона обратно на кончик иглы и повторно взвешивают пустой шприц. Разница между первым и вторым взвешиваниями будет количеством пробы, введенной в титровальную ячейку.

17.12 Марка и модель используемого титратора определяют конкретные шаги, выполняемые для осуществления титрования. В большинстве случаев необходимо нажать кнопку *старт титрования* на клавиатуре прибора непосредственно после введения пробы.

17.13 По окончании титрования количество воды, мкг или г, найденное в растворителе, будет отображено на дисплее прибора. Большинство приборов также рассчитывают концентрацию, ppm или %, если масса образца была занесена в панель управления прибора.

18 Обработка результатов

Содержание воды в растворителе вычисляют по формуле

$$\text{ppm H}_2\text{O} = \text{мкг H}_2\text{O/г введенного растворителя.} \quad (4)$$

19 Прецизионность и воспроизводимость*

19.1 Прецизионность кулонометрического метода (метод А)

При содержании воды ниже 200 ppm прецизионность кулонометрического метода составляет менее 2 ppm. При содержаниях воды около 1000 ppm прецизионность составляет 15 ppm.

19.2 Прецизионность объемного метода (метод В)

При содержании воды ниже 200 ppm прецизионность объемного метода составляет менее 3 ppm. При содержании воды около 1000 ppm прецизионность составляет 10 ppm.

19.3 Воспроизводимость

Воспроизводимость методов невозможно определить из-за отсутствия стабильных стандартов воды в растворителях. Растворители легко собирают влагу, что делает практически невозможным поддержание стабильного стандарта.

* Протоколы исследований имеются в наличии в штаб-квартире ASTM (ASTM Headquarters). Их можно получить, запросив протоколы RR:D26-1004 и RR:D26-1009.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ASTM E203	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.		

Библиография

- [1] 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, 1977.
- [2] *Hydranal — Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration*, 4th ed., by Riedel-deHaen Aktiengesellschaft (US Distributor — Cresent Chemical Co., Inc.).

УДК 547.32:006.354

ОКС 71.080.20

Ключевые слова: кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру, галогенсодержащие органические растворители, метод испытаний по Карлу Фишеру — содержание воды, содержание влаги, растворители, объемное титрование по Карлу Фишеру, содержание воды

Редактор *О.В. Рябничева*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 19.04.2019. Подписано в печать 13.06.2019. Формат 60×84¹/₈. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта