



## ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

---

### НЕФТЕПРОДУКТЫ

**Метод определения влаги в изоляционных жидкостях  
титрованием по методу Карла Фишера**

**СТ РК АСТМ Д 1533-2011**

*ASTM D 1533:00(2005) Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by  
Coulometric Karl Fischer Titration (IDT)*

**Издание официальное**

Данный государственный стандарт КазИнСт основан на ASTM D 1533:00(2005) «Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

**Комитет технического регулирования и метрологии  
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан  
(Госстандарт)**

**Астана**

## Предисловие

**1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и ТОО «Kaz Business Solutions».

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 13 сентября 2011 года № 465-од.

**3 Настоящий стандарт идентичен** ASTM D 1533:00(2005) Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration (Метод определения влаги в изоляционных жидкостях титрованием по методу Карла Фишера), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

ASTM D 1533 разработан подкомитетом D02.07 Комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ  
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2016 год  
5 лет

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

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

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан.

---

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

---

**НЕФТЕПРОДУКТЫ****Метод определения влаги в изоляционных жидкостях  
титрованием по методу Карла Фишера**

---

Дата введения 2012-07-01

**1 Область применения**

Настоящий стандарт устанавливает метод определения влаги (воды), в изоляционных жидкостях методом кулонометрического титрования Карла Фишера. Настоящий стандарт применим для испытываемых образцов с содержанием воды в нефти менее 100 %.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Кулонометрический метод испытаний имеет высокую степень чувствительности (обычно 10 мкг H<sub>2</sub>O). Для настоящего метода испытаний требуется использование оборудования, специально разработанного для кулонометрического титрования.

В настоящем методе испытаний рекомендуется использование кулонометрических титраторов и реагентов Карла Фишера.

Значения должны выражаться в единицах величин Международной системы единиц.

В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны труда, а также определение пригодности нормативных ограничений до применения настоящего стандарта. Особые требования к мерам предосторожности приведены в 8.1 и А.2.1.

**2 Нормативные ссылки**

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ASTM D 923-07\* Standard Practices for Sampling Electrical Insulating Liquids (Практическое руководство по отбору проб электроизоляционных жидкостей).

ASTM D 3613- 98\*\* Standard Practice for Sampling Insulating Liquids for Gas Analysis and Determination of Water Content (Практическое руководство по отбору проб изоляционных жидкостей для газового исследования и определения содержания воды).

IEC 60814:97(2008)\* Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration (Изоляционные жидкости—Промасленная бумага и картон. Определение воды автоматическим кулонометрическим титрованием Карла Фишера).

---

\* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

\*\* Действует только для применения настоящего стандарта

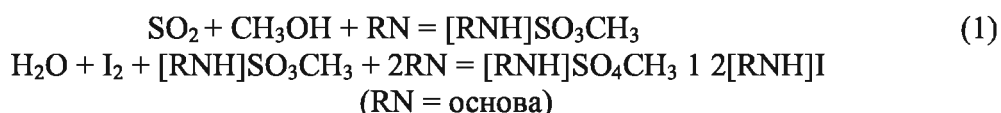
---

## СТ РК АСТМ Д 1533-2011

**ПРИМЕЧАНИЕ** При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3. Сущность метода

3.1 Настоящий метод основывается на концентрирование перегонкой йодсодержащего реактива методом Карла Фишера. Предлагаемый механизм реакции следующий:



Точка эквивалентности определяется амперометрическим методом с платиновыми электродами, с высокой чувствительностью сопротивления элемента после вступления в реакцию йода с водой в испытываемом образце.

3.2 Кулонометрический метод испытаний по Карлу Фишеру требует использования автоматического титратора с реагентами. Приборы Карла Фишера кулонометрический восстанавливают йод из йода, содержащегося в реактиве Карла Фишера. Испытываемый образец вводится в ячейку для титрования, где йод, используемый при реакции с водой, электролитический восстанавливается анодным окислением йода. Завершение реакции определяется платиновым зондом. Кулоны электричества, необходимые для восстановления нужного количества йода преобразуются в объем воды, содержащийся в испытываемом образце уравнением Фарадея.

3.3 Ячейка для титрования. Кулонометрическая ячейка титрования, состоящая из запечатанного сосуда с разделенной диафрагмой, содержащий анод и катод, либо из запечатанного сосуда без разделенной диафрагмы, содержащий анод и катод. В ячейке с диафрагмой катодное отделение содержит аналогичные реагенты, оптимизированные для катодного восстановления. Обе ячейки заполнены анодным раствором с содержанием двуокиси серы, йода и амина в растворителе, содержащем метанол/хлороформ или метанол используемые в качестве спирта.

### 4 Значение и применение

4.1 Электрические характеристики изолирующих жидкостей могут быть подвержены отрицательному воздействию избыточного содержания воды. Высокое содержание воды может сделать жидкий диэлектрик непригодным для некоторых электрических применений вследствие ухудшения качеств.

4.2 Настоящие стандарт применим при приемке соответствия техническим требованиям, контроле обработки и оценке состояния используемых жидких диэлектриков.

### 5 Помехи

5.1 Вещества, такие как, альдегиды, кетоны, свободные галогены, кислоты, а также окислители и восстановители могут отрицательно влиять на кулонометрические титраторы Карла Фишера. Если наблюдается дрейфующая конечная точка титрования, альтернативная система растворителей или другой метод титрования являются

гарантированными. Если дрейфующая конечная точка не может быть исправлена, величины показатели воды должны вызывать сомнение.

5.2 Емкость для хранения образцов может влиять на содержание воды в образце изолирующих жидкостей. При хранении в стеклянной емкости, содержание воды в образце может увеличиться или уменьшиться, в зависимости от начального содержания воды в образце, способа чистки и сушки, а также продолжительности времени хранения до проведения анализа. Пробоотборные колбы сушить при температуре не более 110 °С, а также перед изъятием испытательного образца ополаскивать испытуемой жидкостью.

5.3 Ошибочно низкие показания можно получить, если предыдущие использованные пробные образцы не были полностью удалены из системы растворителей в рабочем порядке. Излишнее количество масла не может полностью смешаться с системой растворителей, создавая помехи для правильного измерения всего содержания воды в исследуемом образце. Перемешивание должно проводиться с такой скоростью, чтобы в верхней части реагента не образовывалась масляная пленка. Если при максимальной скорости мешалки такая масляная пленка все-таки формируется, то следует остановить испытание и удалить ее. Если нельзя получить точные результаты, то раствор следует отбраковать.

5.4 После установки емкости для титрования и системы растворителей, стенки емкости для титрования следует увлажнить путем кругового движения раствора по сосуду.

## 6 Аппаратура

6.1 Кулонометрический титратор, состоящий из электрода-датчика, нагрузочного (рабочего) электрода, емкости для титрования, магнитной мешалки и блока управления.

6.1.1 Электрод-датчик. Пара электродов определяющие конечную точку титрования амперометрическим методом с высокой чувствительностью сопротивления ячейки.

6.1.2 Нагрузочные электроды. Пара электродов выполняющие катодное восстановление йода, позволяющее проведение реакции Карла Фишера, состоящие из двух платиновых петель или проволок с разделенной диафрагмой внутри стеклянного устройства, либо из двух платиновых петель или проволок не разделенных диафрагмой.

6.2 Титровальная колба. Титровальная колба с нижним сливным краном для удаления реагентов и защищенная от атмосферной влажности.

6.3 Мешалки. Средства для встряхивания во время титрования, состоящие из магнитной мешалки со стеклянным или тетрафторэтиленным перемешивающим стержнем с фтороуглеродным покрытием длиной от 2 см до 5 см. Стержень следует тщательно очистить, сполоснуть метанолом, высушить в печи в течение 1 ч при температуре 100 °С, и хранить в десикаторе до использования. В герметизированной системе, повторные очистка и сушка не обязательны.

6.4 Переносные шприцы. Должны использоваться шприцы подходящего размера в соответствии с требованиями изготовителя прибора. Перед использованием шприцы могут быть стеклянными или пластиковыми. Стеклянные шприцы следует очистить и высушить в течение одного часа при температуре 100 °С. Пластиковые шприцы следует утилизировать после каждого использования образца.

6.5 Иглы. Иглы, должны быть вставлены в переносные шприцы, иметь достаточную длину для введения образцов непосредственно под поверхность реактива Карла Фишера. Они должны иметь достаточно большое отверстие, для того чтобы легко переносить образец.

6.6 Перегородки, используемые для герметизации отверстия для образца, что позволяет вводить исследуемые образцы с минимальной степенью загрязнения.

## СТ РК АСТМ Д 1533-2011

6.7 Уплотнительная консистентная смазка. Если в приборе нет уплотнительной прокладки, то камеры титрования запечатывают от попадания атмосферной влаги уплотнительной консистентной смазкой.

6.8 Сушильная печь, вакуумная или с циркуляцией воздуха.

6.9 Десикатор, лабораторного типа с цветовым индикатором.

6.10 Лабораторные весы, с точностью до  $\pm 0,001$  г.

### 7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов.

7.2 Кулонометрический реактив Карла Фишера, доступен в промышленном масштабе. Информация по альтернативным смесям растворителей приведена в Приложении А.

7.2.1 Анодный реактив - раствор емкости.

7.2.2 Катодный реактив - раствор генератора.

7.3 Поверочные растворы: Поверочные растворы доступны в промышленном масштабе. Поверочные растворы могут быть составлены внутри лабораторно из спиртов.

7.3.1 Содержание влаги в водонасыщенном октаноле равен  $(39,2 \pm 0,85)$  мг/см<sup>3</sup> раствора.

7.3.2 Водонасыщенный спирт может быть приготовлен добавлением деионизированной воды в спирт при температуре 25 °С, так, чтобы конечная смесь состояла из двухфазной системы, с высотой фазы отлива 2 см. Сначала раствор следует тщательно перемешать и дать отстояться при комнатной температуре (от 20 °С до 25 °С), не менее трех дней для достижения полного равновесия.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Для достижения наибольшей точности, раствор не следует перемешивать или встряхивать после отстаивания. Удаляют аликвотную часть образца из верхней фазы и сразу же вводят его в ячейку титрования. Степень насыщения водонасыщенного 1-октанола варьирует <1 % при температуре от 10 °С до 30 °С.

7.3.3 Чувствительность инструмента следует поверять от 1 мкл до 2 мкл воды; это может увеличить чувствительность от 1000 мкл до 2000 мкл в пределах указанной точности инструмента.

### 8 Меры предосторожности

8.1 Пиридин это органический амин, используемый в реагентах Карла Фишера. Беспиридиновые реагенты титрируют быстрее и менее токсичны, с менее выраженным запахом, и более устойчивы, чем пиридиновые группы. Реагенты могут содержать потенциально опасные химические вещества, такие как, йод, пиридин, диоксид серы, метанол, хлороформ, содержащие углеводороды хлора. При смешивании реагентов и извлечении раствора из ячейки для титрования, следует надевать перчатки, устойчивые к химическому воздействию. Следует соблюдать осторожность во избежание случайного вдыхания паров, исходящих от реактивов и прямого контакта реактивов с кожей, а также попадания в глаза. При случайном разливе реактива на какую-либо поверхность, следует промыть данный участок обильным количеством воды.

**ПРИМЕЧАНИЕ** При использовании смеси реактивов, имеющихся в продаже внимательно прочитать инструкции производителя, а также бюллетень по безопасному обращению с материалами и соблюдать их.

## 9 Отбор проб

9.1 Отбор проб изоляционных жидкостей должен выполняться в соответствии с ASTM D 3613, ASTM D 923.

## 10 Подготовка прибора

10.1 Тщательно очистить и высушить ячейку титрования и затем снова собрать, согласно рекомендациям производителя. Подробные инструкции по очистке приведены в Приложении А.

10.2 Заполнить резервуары для реагентов соответствующими реагентами согласно инструкциям производителя.

10.3 Включить инструмент и дать ему время на стабилизацию.

## 11 Проверка функционирования системы

11.1 Перед началом испытания точность титрования инструмента и реактивов проверяют путем использования подходящего поверочного раствора (см. 7.3), который содержит известное количество влаги. Желательно проверить функционирование системы, используя раствор, в котором влагосодержание приблизительно равно влагосодержанию в исследуемом образце. Поверочные растворы следует опробовать новыми реактивами перед началом исследования. Если поверочный раствор покажет, что результаты находятся вне диапазона параметров, установленных производителем по допустимому содержанию влаги в растворе, то реактивы следует заменить или перепроверить.

## 12 Методика

12.1 После проверки системы на функционирование, прибору дают время на повторную стабилизацию перед использованием.

12.2 Следуют инструкциям производителя относительно предполагаемого размера образца по ожидаемому диапазону влагосодержания.

12.3 Используя соответствующий шприц и иглу по 6.4 и 6.5 отбирают изолирующую жидкость для проведения исследования. Перед отбором образцов, один раз сполоснуть шприц и иглу жидкостью, которая подлежит исследованию.

12.4 Определяют массу образца через различие до трех значащих цифр путем взвешивания исследуемого образца до и после введения. Для определения размера образца, попеременно вводят известный объем образца, с известной плотностью.

12.5 Химические растворы могут использоваться до неточностей результатов поверочных растворов. Инструкция по использованию поверочных растворов приведена в Разделе 11.

## 13 Обработка результатов

13.1 Кулонометрические инструменты Карла Фишера, автоматически вычисляют содержание воды. Количество воды в образце можно вычислить по Формуле (2):

$$\text{Содержание воды, мг/кг (частей на миллион)} = A/V \quad (2)$$

где,

A - масса воды, мкг;

V - масса исследуемого образца, г.

## 14 Отчет

14.1 В отчет включают следующие данные:

14.1.1 Содержание воды исследуемого образца в мг/кг, округленное до ближайшего целого числа;

14.1.2 Идентификацию образца;

14.1.3 Температуру образца при взятии.

## 15 Точность и погрешность

### 15.1 Точность

15.1.1 Могут быть использованы следующие критерии для определения точности результатов испытаний по новым и использованным маслам на уровне достоверности 95 %.

15.1.1.1 Повторяемость. Различие между результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же приборе при постоянных условиях функционирования на идентичном исследуемом веществе, в конечном счете, превышало 7 частей на миллион, только в 1 случае из 20, в диапазоне от 0 до 50 мг/кг.

15.1.1.2 Воспроизводимость: Различие между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале, в конечном счете, будет превышать 14 частей на миллион, только в 1 случае из 20, в диапазоне от 0 до 50 мг/кг.

15.2 Погрешность. Погрешность методики в настоящем методе испытания для измерения содержания воды в электроизоляционных жидкостях не была определена по совместному межлабораторному циклическому исследованию.

15.3 Типичный предел обнаружения метода (MDL) на уровне 95 % достоверности составил 8 частей воды на миллион для образцов минерального масла.

**ПРИМЕЧАНИЕ 1** В настоящем случае MDL определяется как минимальная концентрация вещества, которая может быть измерена и задокументирована на уровне 95 % достоверности при использовании 7 см<sup>3</sup> образца масла. Значение в 8 частей на миллион было определено по воспроизводимости результатов в межлабораторном исследовании двух новых и одного использованного образца масла, содержащего около 11 мг/кг (частей на миллион) воды.

**ПРИМЕЧАНИЕ 2** Значение MDL для отдельной лаборатории может быть подсчитано по результатам *n* дублированиям полного анализа образца с применением следующей Формулы (3):

$$MDL_{0.95} = t_{(n-1, 0.95)} \times S \quad (3)$$

где,

$t_{(n-1, 0.95)}$  - величина исследователя  $t$  для  $n - 1$  df и уровень достоверности в 95%, и

$S$  = среднеквадратичное отклонение анализов  $n$  репликаций.

MDL для отдельной лаборатории может отличаться от MDL в 8 мг/кг, вычисленного для настоящего стандарта.



## Приложение А (обязательное)

### А1. Альтернативные смеси растворителей

А1.1 Некоторые высоковязкие масла, а также, кремнийорганические соединения, при титровании согласно настоящему методу испытаний, могут дать неверные величины по воде. Тем не менее, многие из этих проблем могут быть преодолены при помощи применения альтернативных смесей растворителей.

А1.2 Если известно или подозревается, что существует проблема по поводу ошибочных результатов, то перед введением предполагаемого исследуемого образца и после его введения, проверяют градуировку (калибровку) прибора. Если замечены несоответствия в градуировке, следует поставить под сомнение смесь растворителей или применимость настоящего метода и тогда возможно, следует заменить метанол-хлороформовую смесь на другую, более соответствующую смесь растворителей.

А1.3 Для определенных высоковязких масел, добавление углеводородного растворителя с низкой молекулярной массой, как например, гептан или толуол, в емкость для титрования оказалось уместным.

А1.4 Для диметилсиликонов, смесь реагента Карла Фишера и формамида в соотношении 1:1 для растворителя титрования оказалось уместным.

А1.5 Если используется альтернативная смесь растворителей, то следует проверить градуировку инструмента или титрованного раствора перед добавлением и после добавления исследуемого образца. Если имеются значительные различия в градуировке, результаты следует подвергнуть сомнению.

А1.6 Для определения точности метода при использовании альтернативной смеси растворителей, следует провести анализ исследуемых образцов с известным содержанием воды. Если таких образцов нет в наличии, то для оценки чувствительности инструмента следует применить промышленные стандарты или водонасыщенный октанол.

А1.7 Вследствие большого разнообразия изолирующих жидкостей и систем растворителей, нет какого-либо положения по точности и погрешности для настоящих модификаций.

### А2. Очищение емкости для титрования и электродов

А2.1 Систему, для получения надежных результатов, следует содержать в чистоте.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Процедуры, перечисленные в настоящем документе, предусматривают использование азотной кислоты, в виде горячей, концентрированной кислоты или 75% водного раствора. Азотная кислота и ее пары могут вызвать серьезные ожоги. Работа с азотной кислотой требует чрезмерной осторожности. Данная процедура должна проводиться людьми, которые специализируются на работе с такими веществами и обучены безопасному обращению с этим веществом и его удалением.

А2.2 Очистку лучше всего проводить соответствующим растворителем, предназначенным для анализируемых образцов. Так как промышленные генераторы изготавливают из стекла, платины или тетрафторэтилен фторированного углеводорода, то они могут противостоять многим растворителям и сильным кислотам. Если известно, что растворитель надлежащим образом очистит фритту, то его можно использовать. В противном случае можно использовать следующий метод.

А2.3 Если фритта засорена, то обычно ее чистят используя метанол, после чего ополаскивают водой, и затем азотной кислотой. Применение струйной очистки водой или

применение вакуумного насоса для откачки жидкости через фритту помогает обеспечить чистоту отверстий фритты.

A2.4 В начале разобрать генератор и прополоснуть водой. Наполнить небольшой химический стакан достаточным количеством азотной кислоты для покрытия фритты, в то время когда генератор будет медленно погружаться в нее. Прикрепить водоструйный насос к генератору и пропустить достаточное количество кислоты через фритту до покрытия, по меньшей мере, катода. Кислота вначале будет темно-коричневой. Удалить эту кислоту и пропустить через фритту дополнительное количество кислоты пока через фритту, до тех пор, пока кислота не станет бесцветной.

A2.5 Большинство отложений можно удалить используя 75% азотную кислоту. Для некоторых отложений потребуется использование горячей, концентрированной азотной кислотой. Вначале следует попробовать чистку водным 75 % раствором азотной кислоты, и только потом, если отложения не удаляются, следует использовать концентрированную азотную кислоту.

A2.6 После проведения очистки от отложений фритты или генератора, или обоих, (азотной кислотой как изложено в A2.3 – A.2.5), следует убедиться, что все остатки азотной кислоты хорошо удалены с оборудования во время ополаскивания водой, после чего следует ополаскивание метанолом.

A2.7 Высушивают всю установку в печи в течение, не менее 30 минут при температуре 65°C перед сборкой и повторным заполнением установки.

A2.8 Вся система требует эпизодической чистки, в то время как генератор следует чистить периодически. Проверяют зонд на наличие трещин в стекле или пара в стеклянной трубке. Если в крышке или генераторных трубках имеются какие-либо вентиляционные отверстия, то их следует держать открытыми и время от времени проверять. Проконсультироваться с руководством по эксплуатации производителя относительно общих методик очистки.