

**ГОССТАНДАРТ РОССИИ**  
**ФГУП ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ**  
**ИНСТИТУТ КЛАССИФИКАЦИИ, ТЕРМИНОЛОГИИ И**  
**ИНФОРМАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И КАЧЕСТВУ**  
**(ВНИИКИ)**

Рег. № 1076

Группа МКС 75.080

**НЕФТЕПРОДУКТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ. МЕТОД**  
**КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПО КАРЛУ ФИШЕРУ**

**PETROLEUM PRODUCTS. DETERMINATION OF WATER.**  
**COULOMETRIC KARL FISHER TITRATION METHOD**

Страна, № стандарта

ISO 12937:2000

Перевод аутентичен оригиналу

Переводчик: Виноградова Е.А.

Редактор: Лебедева Е.В.

Кол-во стр.: 22

Кол-во рис.: -

Кол-во табл.: -

Перевод выполнен: 19.05.2004

Редактирование выполнено: 27.05.2004

**Москва**  
**2004**

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
СТАНДАРТ**

**ISO  
12937**

Первое издание  
2000-11-01

---

**НЕФТЕПРОДУКТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ.  
МЕТОД КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ  
ПО КАРЛУ ФИШЕРУ**

**PETROLEUM PRODUCTS. DETERMINATION OF  
WATER. COULOMETRIC KARL FISHER  
TITRATION METHOD**

**ЗАРЕГИСТРИРОВАНО  
ВНИИКИ ГОССТАНДАРТА  
РОССИИ**

Номер регистрации: **1076/ISO**  
Дата регистрации: **31.05.2004**



Номер ссылки  
ISO 12937:2000

**Содержание**

	Стр.
<b>Предисловие.....</b>	<b>iii</b>
<b>1 Область применения.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Нормативные ссылки.....</b>	<b>2</b>
<b>3 Принцип.....</b>	<b>2</b>
<b>4 Реактивы и материалы.....</b>	<b>3</b>
<b>5 Аппаратура.....</b>	<b>4</b>
<b>6 Отбор образцов и подготовка образцов (см. приложение А)</b>	<b>5</b>
<b>7 Подготовка аппаратуры.....</b>	<b>7</b>
<b>8 Контрольное испытание аппаратуры.....</b>	<b>8</b>
<b>9 Методика.....</b>	<b>9</b>
<b>10 Расчет.....</b>	<b>9</b>
<b>11 Обработка результатов.....</b>	<b>9</b>
<b>12 Точность (сходимость).....</b>	<b>10</b>
<b>13 Протокол испытания .....</b>	<b>10</b>
<b>Приложение А (нормативное). Транспортировка образца.....</b>	<b>12</b>
<b>Приложение В (информативное). Альтернативный метод испытания посредством объемного определения количества образца.....</b>	<b>17</b>

## Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работе. ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты проектируются в соответствии с правилами, изложенными в Директивах ISO/IEC, Часть 3.

Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения, по меньшей мере, 75% комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. ISO не должна нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

Международный стандарт ISO 12937 был разработан Техническим комитетом ISO/TC 28, *Нефтепродукты и масла*, Подкомитетом SC 6 *Транспорт для наливного груза, подотчетность, проверка и улаживание разногласий*

Приложение А составляет нормативную часть настоящего международного стандарта. Приложение В – исключительно информационное.

# Нефтепродукты. Определение воды. Метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ.** Настоящий международный стандарт может включать применение опасных веществ, операций, оборудования. Стандарт не ставит цели указывать все меры техники безопасности, связанные с его применением. Пользователь ответственен за установление правил техники безопасности и обязательных ограничений до применения настоящего стандарта.

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод непосредственного определения содержания воды в нефтепродуктах, выкипающих при температурах ниже 390°C в диапазоне концентраций от 0,003% (по массе) до 0,100% (по массе). Он не применим к продуктам, содержащим кетоны, а также к жидким остаточным топливам.

Настоящий стандарт допускается применять к смазочным базовым маслам. Однако точность для этих продуктов не определена.

Точность, приведенная в разделе 12, основана на результатах, полученных при применении систем со сдвоенной кюветой и сдвоенным электролитом.

**ПРИМЕЧАНИЕ 1.** Ряд веществ и классов соединений, связанных с конденсацией или окислительно-восстановительными реакциями, мешают определению воды титрованием по Карлу Фишеру. В нефтепродуктах наиболее общими помехами являются: сероводород и меркаптановая сера. Однако, массовые доли этих соединений ниже 0,003% (по массе), в пересчете на серу, не вызывают значительных помех при определении воды в диапазоне от 0,003% до 0,100% (по массе). Другие обычно присутствующие соединения серы, такие как сульфиды, дисульфиды и тиофены, не мешают определению воды.

**ПРИМЕЧАНИЕ 2.** Альтернативная методика определения воды в нефтепродуктах в диапазоне 0,003% до 0,100% (по объему) приведена для сведения в приложении В, в котором перечислены ограничения по применению этого альтернативного измерения объема.

ПРИМЕЧАНИЕ 3. В настоящем стандарте для представления массовой и объемной доли материала используют термины % (по массе) и % (по объему), соответственно.

## 2 Нормативные ссылки

Следующие нормативные документы содержат положения, которые посредством ссылок в данном тексте составляют положения данного международного стандарта. Для жестких ссылок последующие поправки к любой из данных публикаций или пересмотры любой из них не применимы. Однако сторонам-участницам соглашений на основе данного международного стандарта рекомендуется выяснить возможность применения самого последнего издания нормативных ссылочных документов. Для плавающих ссылок необходимо использовать самое последнее издание нормативных ссылочных документов. Страны-члены ISO и IEC ведут указатели действующих международных стандартов.

ISO 3170:1988	<i>Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб</i>
ISO 3171:1988	<i>Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб из трубопровода</i>
ISO 3696:1987	<i>Вода для аналитического лабораторного применения. Технические требования и методы испытания</i>

## 3 Принцип

Образец исследуют визуально (см. 6.2.1.). Если он чистый, прозрачный, светлый и при взбалтывании круговыми движениями свободен от капель воды и механических примесей, то взвешенную порцию помещают в коблу прибора для кулонометрического титрования по Карлу Фишеру. При реакции по Карлу Фишеру на аноде выделяется йод. Когда вся вода оттитрована, избыток йода обнаруживают по конечной точке электрометрического детектора, и титрование заканчивают. На основании стехиометрической реакции один моль йода реагирует с одним моле

воды. Тогда, согласно закону Фарадея, количество воды пропорционально общему суммарному току.

Если образец не чистый и не светлый или после взбалтывания круговыми движениями наблюдаются капельки воды и механические примеси, то перед гомогенизацией миксером добавляют порцию раствора диоктилсульфосукцината натрия. Затем взвешенный образец обрабатывают, как указано выше.

## **4 Реактивы и материалы**

### **4.1 Гранулированное молекулярное сито, тип 4А.**

Активируют в печи при 200°C - 250°C в течение 4 ч. Немедленно переносят в сухую герметичную склянку или эксикатор и дают остыть.

### **4.2 Ксилол, сорт «реактив».**

Осушают, добавляя ~ 100 г гранулированного молекулярного сита (4.1.) к 2 л ксилола. Дают выстояться с вечера до утра.

### **4.3 Реактивы Карла Фишера**

Используют имеющиеся в продаже (товарные) реактивы, удовлетворяющие требованиям, указанным в разделе 8.

#### **4.3.1. Раствор анодного электролита (анолит - раствор электролита, окружающего анод)**

Смешивают 6 частей по объему товарного раствора анодного электролита Карла Фишера с 4 частями по объему сухого ксилола (4.2.).

ПРИМЕЧАНИЕ. Можно использовать другие пропорции раствора анодного электролита Карла Фишера при условии, что они отвечают эксплуатационным критериям, указанным в разделе 8.

#### **4.3.2. Раствор катодного электролита (католит - раствор электролита, окружающего катод)**

Используют имеющийся в продаже товарный раствор катодного электролита Карла Фишера.

**4.3.3 Единый раствор Карла Фишера** для использования вместо двух растворов электролита (4.3.1. и 4.3.2.) в кюветах с диафрагмой или без нее.

**4.4 Диоктилсульфосукцинат натрия**, сорт «реактив».

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Диоктилсульфосукцинат натрия также продается под названиями диоктиловый эфир натриевой соли сульфоянтарной кислоты и натриевой соли диоктилсульфосукцината.

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Другие анионные поверхностно-активные вещества можно использовать вместо диоктилсульфосукцината натрия при условии, что они отвечают требованиям приложения А.

#### **4.4.1 Раствор диоктилсульфосукцината натрия**

Сушат диоктилсульфосукцинат натрия (4.4.) в печи при температуре от 105°C до 110°C в течение 4 ч. Немедленно переносят в сухую герметичную склянку или эксикатор и дают охладиться. После охлаждения растворяют 10 г осушенного диоктилсульфосукцината натрия в безводном ксилоле (4.2.) и доводят объем до 100 мл безводным (сухим) ксилолом. Массовая доля воды в этом растворе должна быть менее 0,010% (по массе) при проверке по методике, изложенной в разделе 9.

**4.5 Вода**, соответствующая классу 3 по ISO 3696.

## **5 Аппаратура**

**5.1 Автоматический кулонометрический аппарат Карла Фишера** (титратор), соответствующий требованиям, указанным в разделе 8.

**5.2 Не аэрирующий смеситель**, отвечающий требованиям гомогенизации, приведенным в А.3.

ПРИМЕЧАНИЕ. Приемлемыми являются перемешивающие устройства как вставляемые внутрь перемешиваемой среды, так и действующие на основе циркуляции, подобные тем, что используются с контейнерами для автоматического отбора проб при условии выполнения основ (принципов) приложения А.

**5.3 Шприцы** стеклянные, с иглами такой длины, чтобы кончик мог пройти под поверхностью анолита при проникновении сквозь мембрану входного отверстия.

Отверстия используемых игл должны быть по возможности малыми, но в то же время достаточно большими, чтобы избежать проблем, возникающих от возникновения обратного давления или блокирования при отборе образцов.

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Пригодны иглы с отверстиями 0,5мм и 0,8 мм.

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Рекомендуются следующие размеры шприцов:

- a) 10 мкл с фиксированной иглой для периодической проверки работы титратора;
- b) 1 мл или 2 мл для образцов нефтепродуктов;
- c) 10 мл для добавления раствора диоктилсульфосукцината натрия к образцам нефтепродуктов, которые не являются светлыми, чистыми и прозрачными или которые содержат свободную воду или механические примеси.

**5.4 Весы**, обеспечивающие взвешивание с точностью  $\pm 0,1$  мг.

**5.5 Мерная колба**, вместимостью 100 мл.

**5.6 Герметичные склянки или эксикаторы** для сохранения гранул активированного молекулярного сита и обезвоженного диоктилсульфосукцината натрия.

**5.7 Печи**, обеспечивающие выдержку температур от 105°C до 110°C и от 200°C до 250°C.

**5.8 Охлаждающая баня** (если необходима), отвечающая требованиям 6.2.8.

**5.9 Термометр**, обеспечивающий измерение температуры образца с точностью 1°C.

## **6 Отбор и подготовка образцов (см. приложение А)**

### **6.1 Отбор образцов**

Образцы следует отбирать в соответствии с ISO 3170 и ISO 3171 или равноценным Национальным стандартом.

Если отбор образцов выполняют вручную, то используют светлую склянку из боросиликатного стекла. Если применяют автоматику, то для определения воды отбирают отдельный образец или работают с целым образцом, собранным в соответствии с 6.2.4.

## 6.2 Подготовка образца

**6.2.1** Если образец находится в контейнере, непригодном для визуального осмотра, или она непрозрачна, то ее обрабатывают как будто она не светлая и непрозрачная (см. 6.2.4.). В другой контейнер переносить ее не следует.

**6.2.2** Непосредственно перед анализом образец энергично встряхивают вручную в течение 30с и, когда в ней нет пузырьков, визуально осматривают. Образец подносят к свету и исследуют на наличие дымки или отсутствие прозрачности, и затем вращают круговыми движениями, чтобы образовать вихрь, и исследуют низ вихря и дно контейнера с образцовой на наличие капелек воды и механических примесей. Отмечают визуально чистоту образца: чистый и прозрачный или нет. Отмечают присутствие или отсутствие капелек воды или механических примесей при вращении.

**6.2.3** Если образец чистый и прозрачный, без капелек воды и механических примесей, то продолжают испытание в соответствии с разделом 9.

**6.2.4** Если образец нечистый и непрозрачный или если наблюдались капельки воды или механические примеси при вращении, то продолжают испытание в соответствии с 6.2.5 ÷ 6.2.8.

ПРИМЕЧАНИЕ. Точность метода для нечистых и непрозрачных образцов решающим образом зависит от эффективности периодически проводимой стадии гомогенизации; см. обязательное приложение А.

**6.2.5** Для добавления раствора диоктилсульфосукцината (4.4.1.) по методике, указанной в приложении А, следует использовать чистый, сухой шприц вместимостью 10 мл (5.3.).

ПРИМЕЧАНИЕ. Корректирование содержания воды в образце на содержание воды в растворе диоктилсульфосукцината натрия не требуется, т.к. последнее незначительно.

**6.2.6** Непосредственно перед перемешиванием регистрируют температуру образца, в градусах Цельсия (°C).

**6.2.7** Чтобы обеспечить однородность, непосредственно перед анализом образец

перемешивают в исходном контейнере. Время и скорость перемешивания, положение перемешивающего устройства относительно дна контейнера должны соответствовать данному продукту и объему образца, согласно методике, изложенной в приложении А.3. Объем образца и содержание воды в образце не должны превышать максимума, обоснованного в А.3.

**6.2.8** После смешения измеряют температуру лабораторного образца в градусах Цельсия (°C). Повышение температуры между отмеченным показанием и показаниями 6.2.6. не должны превышать 2°C, иначе может произойти потеря легких фракций образца или потеря воды. Если этот критерий не может быть удовлетворен, то образец следует поместить в охлаждающую баню (5.8.) до выполнения процедуры по 6.2.6.

## **7 Подготовка аппаратуры**

**7.1** Из-за известной реакции ацетона и других кетонов с реагентом Карла Фишера не допускается применение таких растворителей для сушки аппарата, шприцов для отбора образцов, гомогенизаторов и приемников для образца.

**7.2** Следуют инструкциям изготовителя по подготовке и работе аппарата для титрования.

**7.3** Для предотвращения попадания атмосферной влаги все стыки и соединения к кювете для титрования герметизируют.

**7.4** Если используется только единый раствор Карла Фишера (4.3.3.), кювету наполняют этим раствором.

**7.5** Если используют отдельные растворы электролитов, добавляют аналит (4.3.1) в наружный отсек кюветы для титрования наполняют до уровня, рекомендуемого изготовителем. Добавляют католит (4.3.2.) во внутренний отсек кюветы для титрования на 2-3 мм ниже уровня анолита.

**7.6** Включают титратор и перемешивающее устройство. Титрируют остаточную влагу в кювете для титрования до достижения конечной точки титрования. Не

продолжают титрование до тех пор, пока фоновый ток (или фон от скорости титрования) не станет постоянным и менее максимума, рекомендуемого изготовителем прибора (см. примечание, приведенное ниже).

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Высокий фоновый ток в течение продолжительного периода обусловлен влагой на внутренних стенках кюветы для титрования. Легкое круговое перемещение кюветы омывает ее изнутри электролитом. Проверяют также все соединения, чтобы предотвратить попадание атмосферной влаги в кювету. С целью стабилизации низкого фонового тока рекомендуется держать титратор постоянно включенным.

**7.7** При загрязнении сосуда нефтепродуктом анодный и катодный отсеки кюветы очищают ксилолом (4.2.). При закупорке фритты ее тщательно очищают ксилолом (4.2.). Ацетон или другие кетоны не используют для очистки и сушки аппарата.

## **8 Контрольное испытание аппаратуры**

Количество оттитрованной воды является прямой функцией израсходованного количества электричества. Однако реакционная способность реактива ослабевает в процессе использования, в результате чего следует регулярно проверять его путем тщательного введения 10 мкл воды (4.5.). Предлагаются следующие интервалы проверки: первоначально при применении свежих реактивов, а затем после каждых 10 инъекций. Замену растворов анолита (4.3.1.) и католита (4.3.2.) или единого раствора Карла Фишера проводят в одном из следующих случаев:

- a) результат от ввода 10 мкл воды находится за пределами  $10\,000\text{ мкг} \pm 200\text{ мкг}$  или постоянно высокий;
- b) нестабильный фоновый ток или фазовое разделение в наружном отсеке кюветы, или электроды покрываются слоем нефтепродукта;
- c) суммарное содержание нефтепродукта в кювете для титрования превышает одну треть объема анолита;
- d) титратор отображает на дисплее ошибки, которые диктуют замену электролитов (см. инструкции изготовителя).

## 9 Методика

Сразу же после подготовки образца (см. 6.2.) чистым сухим шприцем (5.3.) берут не менее трех порций лабораторного образца и сбрасывают в отходы. Тот час же берут от 1 до 2мл испытуемой порции лабораторного образца, очищают иглу бумажной тканью и взвешивают шприц с содержимым с точностью 0,1 мг. Вставляют кончик иглы сквозь мембрану входного отверстия под поверхность жидкости, впрыскивают всю испытуемую порцию и начинают титрование. Удаляют шприц, вытирают иглу чистой тканью и снова взвешивают шприц с точностью 0,1 мг. После достижения точки конца титрования снимают с дисплея титратора показание количества оттитрованной воды (5.1.).

## 10 Расчет

Рассчитывают массовую долю воды,  $w$ , выраженную в %, по следующему уравнению:

$$w = \frac{100m_2}{m_1 \times 10^6} = \frac{m_2}{m_1 \times 10^4}$$

где

$m_1$  масса испытуемой порции, выраженная в г;

$m_2$  масса воды, мкг, наблюдаемая на экране титратора.

ПРИМЕЧАНИЕ. Если дополнительно требуется результат, выраженный в % по объему, то его можно рассчитать по уравнению

$$\varphi = \frac{w \times \rho}{1000}, \text{ где}$$

$\varphi$  - объемная доля воды, выраженная в %;

$w$  - массовая доля воды, выраженная в %;

$\rho$  - плотность образца нефтепродукта при 15°C, выраженная в кг/м<sup>3</sup>.

## 11 Обработка результатов

Записывают массовую долю воды в образце с точностью до 0,001% (по массе).

## 12 Точность (сходимость)

### 12.1 Повторяемость, $r$

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующее значение только в одном случае из двадцати:

$$r = 0,01874X^{0,5}$$

где  $r$  - среднее арифметическое сравниваемых результатов испытания.

### 12.2 Воспроизводимость, $R$

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующее значение только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,06877X^{0,5},$$

где  $X$  - среднее арифметическое сравниваемых результатов испытания.

## 13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующие сведения:

- a) ссылку на настоящий Международный стандарт;
- b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;
- c) был ли образец светлым и прозрачным или нет, и после взбалтывания отмечались ли капельки воды или механические примеси;
- d) если образец не был чистым, светлым и прозрачным, или, если наблюдались после взбалтывания водяные капельки или механические примеси:

- тип, концентрацию и количество использованного эмульгатора (см. раздел б);
  - тип перемешивающего устройства, время и скорость перемешивания и его приблизительное положение относительно дна контейнера с образцом;
  - температура образца до и после перемешивания;
- e) результат испытания (см. раздел 11);
- f) любое отклонение, по соглашению или другим документам, от установленной методики;
- g) дату испытания.

## Приложение А

(нормативное)

### Транспортировка образца

#### А.1 Общее положение

**А.1.1** Для сохранения природы и целостности образцов, разработаны методы их транспортировки между местом, где они откачиваются или сливаются, и лабораторией, выполняющей лабораторные испытания, или местом их хранения.

**А.1.2** Способ транспортировки образца будет зависеть от цели, для которой он предназначен. Используемая лабораторией аналитическая процедура часто требует специального связанного с ней способа транспортировки. В связи с этим обращаются к соответствующим методам испытания; так что лицу, занятому сливом образца, должны быть даны все необходимые инструкции, касающиеся транспортировки образца. Если применяемые аналитические процедуры имеют противоречивые требования, сливают отдельные образцы и применяют соответствующую процедуру к каждому образцу отдельно.

**А.1.3** Следует обратить особое внимание на:

- a) жидкости, содержащие летучее вещество, т.к. могут произойти потери от испарения;
- b) жидкости, содержащие воду и/или осадок, т.к. может произойти разделение образца в емкости;
- c) жидкости с потенциальным отложением парафина, т.к. может произойти отложение, если не поддерживается необходимая температура.

**А.1.4** При составлении сложных образцов соблюдайте особую тщательность, чтобы не потерять легкие фракции из летучих жидкостей и не изменить содержание воды и осадка. Это очень трудная операция, и ее, по возможности, следует избегать.

**А.1.5** Не следует переносить образцы летучих жидкостей в другие контейнеры в

месте отбора образцов, а транспортировать в лабораторию в первоначальном контейнере, охлажденном и в опрокинутом состоянии, если это необходимо. Необходима особая тщательность, если образец содержит как летучие компоненты, так и свободную воду.

**A.1.6.** Образцы легких и средних дистиллятов следует отбирать вручную в чистые контейнеры из боросиликатного стекла.

## **A.2 Гомогенизация образцов**

### **A.2.1 Вводная часть**

Чистые, светлые и прозрачные образцы, не содержащие механических примесей, после взбалтывания круговым движением не требуют перемешивания.

Процедуры установлены для гомогенизации образцов, которые не являются чистыми, светлыми или прозрачными, или содержат водяные капельки или механические примеси, перед переносом из большего контейнера в меньший или в испытательный аппарат в лаборатории. Методы проверки удовлетворительности перемешивания образца перед переносом, приведены в А.3.

Невозможно вручную хорошо перемешать образцы нефтепродуктов, содержащие свободную воду и осадок, чтобы диспергировать воду и осадок в образце. Добавление порции раствора соответствующего эмульгатора с последующим энергичным механическим или гидравлическим перемешиванием необходимо, чтобы гомогенизировать образец до переноса или до отбора меньшего по размеру образца.

### **A.2.2 Гомогенизация вставляемым высокоскоростным не аэрирующим перемешивающим устройством**

Добавляют порцию соответствующего раствора эмульгатора, как определено в А.3. Перемешивающее устройство (5.2.) вставляют в контейнер с образцом так, чтобы кончик вала доходил до дна в пределах, указанных в А.3. Перемешивают образец со скоростью и в течение времени, определенными в А.3.

Чтобы свести к минимуму потери легких фракций образцов, предпочтительно, чтобы перемешивающее устройство проходило сквозь прокладку в затворе контейнера с образцом. При перемешивании следует избегать повышения температуры более чем на 2°C. Для выполнения этого требования может потребоваться держать при перемешивании контейнер с образцом в охлаждающей бане.

Между испытаниями различных образцов вал перемешивающего устройства тщательно промывают растворителем и просушивают.

### **A.2.3. Гомогенизация с помощью системы не аэрирующего циркулирующего перемешивания**

Добавляют порцию раствора соответствующего эмульгатора, как определено в A.3., и вычисляют, с помощью небольшого насоса, содержимое либо постоянно установленных, либо переносных контейнеров, проходящее через статический смеситель, установленный снаружи в трубке с небольшим отверстием. Следуют инструкциям изготовителя по эксплуатации насоса используемой конструкции и выбранной мощности.

При перемешивании используют скорость циркулирующего потока, время перемешивания, положение отверстий всасывания и выпуска, как приведено в A.3. Когда весь образец тщательно перемешан, при работающем насосе сливают необходимое количество представительного образца из клапана в циркулирующую систему. Затем контейнер опорожняют и всю систему тщательно очищают, прокачивая насосом растворитель до удаления всех следов углеводорода. Систему сушат, продувая сухой сжатый воздух или азот, чтобы удалить все следы очищающего растворителя.

## **A.3 Проверка условий перемешивания**

**A.3.1** Какой бы способ для получения представительного образца из неоднородной смеси не был выбран, проверяют пригодность технических приемов

перемешивания и время перемешивания, необходимого для получения соответственно перемешанного образца.

**A.3.2** Предварительно взвешенный контейнер для образца наполняют на 80% от вместимости образцом испытуемого нефтепродукта чистого, светлого и прозрачного, без капелек воды и механических примесей после перемешивания с образованием завихрения. Определяют контрольную массовую долю воды согласно процедуре 9. Рассчитывают среднюю контрольную массовую долю воды.

ПРИМЕЧАНИЕ. Перед определением массовой доли воды нет необходимости перемешивать этот образец.

**A.3.3** Вновь взвешивают контейнер с образцом с точностью 0,1 г, чтобы определить массу образца в нем. Регистрируют температуру образца с точностью до 1°C. Добавляют достаточное количество воды, чтобы увеличить массовую долю до 0,100% (по массе). Регистрируют массу воды с точностью 0,1 мг.

**A.3.4** Шприцем вместимостью 10 мл добавляют порцию раствора соответствующего эмульгатора. Если испытуемым продуктом является бензин, керосин или газойль, то часто бывает достаточным добавление 1 мл раствора диоктилсульфосукцината натрия в ксилоле (4.4.1.) на 100 мл образца. Если испытуемым продуктом является тяжелый бензин (нафта), то требуется добавление 2 мл раствора диоктилсульфосукцината натрия в ксилоле (4.4.1.) на 100 мл образца.

**A.3.5** Образец перемешивают. Для перемешивающего устройства с большим сдвигом регистрируют скорость и время перемешивания, и приблизительное расстояние между кончиком вала и дном контейнера. Обычно нормальными считаются скорость - 15 000 об/мин, время - 60 с и расстояние - 20 мм. Для циркулирующего перемешивающего устройства регистрируют время и скорость циркуляции и приблизительное положение отверстий всасывания и выпуска. Подходящими условиями считаются следующие: время циркуляции 15 мин при скорости потока, циркулирующего все содержимое по крайней мере 1 раз в минуту, и отверстие для всасывания, расположенное близко ко дну контейнера, насколько возможно.

**A.3.6** После перемешивания две порции образца удаляют и испытывают в соответствии с методикой, описанной в разделе 9. Время после перемешивания, когда впрыскивается вторая проба в титровальную ячейку, определяет проверенный максимальный период стабильности. При наличии хорошей согласованности в пределах повторяемости метода между определенным содержанием воды и известным общим количеством присутствующей воды (добавленная вода плюс вода, найденная в контрольном испытании), регистрируют условия перемешивания как отвечающие требованиям. Если результаты не показывают хорошую согласованность в пределах повторяемости метода, их отбрасывают. Возвращаются к началу испытания и используют более жесткие условия перемешивания

## Приложение В

### (информативное)

#### Альтернативный метод испытания посредством объемного определения количества образца

##### В.1 Введение

Настоящий альтернативный метод испытания применяют для определения воды в дистиллятных нефтепродуктах, как указано в этом международном стандарте за исключением того, что объемное измерение используют для испытываемой порции образца, вводимой в сосуд для титрования.

ПРИМЕЧАНИЕ. Применение альтернативной методики может привести к снижению точности.

##### В.2 Аппаратура

**В.2.1 Шприцы**, стеклянные, вместимостью 1 мл или 2 мл, с точностью до 0,01 мл (10 мкл), с иглами такой длины, чтобы кончик мог пройти под поверхностью анолита при введении через мембрану входного отверстия. Отверстия используемых игл должны быть малы насколько возможно. Но в то же время они должны быть достаточно большими, чтобы избежать проблем, возникающих от обратного давления или блокирования при отборе образцов.

ПРИМЕЧАНИЕ. Пригодны иглы с отверстиями от 0,5мм до 0,8 мм.

##### В.3 Проведение испытания

**В.3.1** Следует следовать методике, описанной в данном международном стандарте, за исключением того, что пробу измеряют по объему, а не по массе и соблюдают дополнительные этапы предосторожности, указанные в В.3.4.

**В.3.2** По известной реакции ацетона и других кетонов с реагентом Карла Фишера не допускается применение таких растворителей для сушки аппарата, шприцов для отбора образцов, гомогенизаторов и приемников для образца.

**В.3.3** Образец готовят согласно 6.2.

**В.3.4** Чистым сухим шприцом (В.2.1.) изымают не менее трех порций образца и сбрасывают в отходы. Тот час же берут испытуемую порцию образца, очищают иглу бумажной тканью, проверяют на наличие пузырьков газа и записывают объем шприца с точностью 10 мкл. При обнаружении пузырьков газа шприц опорожняют и заполняют повторно.

**В.3.5** Вставляют иглу сквозь мембрану входного отверстия. Кончиком иглы, находящимся как раз под поверхностью жидкости, вводят образец и начинают титрование. После достижения конечной точки регистрируют оттитрованную воду с вывода на экране дисплея прибора.

#### **В.4 Расчет**

Рассчитывают объемную долю воды  $\varphi$ , выраженную в процентах, по следующему уравнению:

$$\varphi = \frac{100V_2}{V_1 \times 10^6} = \frac{V_2}{V_1 \times 10^4} \quad ,$$

где

$V_1$  объем испытуемого образца, выраженный в мл;

$V_2$  объем титруемой воды, выраженный в нанолитрах (эквивалентен по массе воде, показываемой на экране титратора, в микрограммах, предполагая, что 1 нанолитр воды весит 1 мкг).

#### **В.5 Выражение результатов**

Записывают объемную долю воды в образце с точностью 0,001% (по объему).

#### **В.6 Протокол испытания**

К обозначению метода испытания добавляют «Приложение В» и регистрируют в соответствии с разделом 13.