



جمهوری اسلامی ایران

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

شماره استاندارد ایران

۱۵۴



روش اندازه گیری آب با معرف کارل فیشر

تجدید نظر اول

چاپ سوم

مهر ماه ۱۳۷۵

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران تنها سازمانی است در ایران که بر طبق قانون میتواند استاندارد رسمی فرآورده‌ها را تعیین و تدوین و اجرای آنها را با کسب موافقت شورای عالی استاندارد اجباری اعلام نماید. وظایف و هدفهای موسسه عبارتست از:

(تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی - انجام تحقیقات بمنظور تدوین استاندارد بالا بردن کیفیت کالاهای داخلی، کمک به بهبود روشهای تولید و افزایش کارائی صنایع در جهت خودکفائی کشور- ترویج استانداردهای ملی - نظارت بر اجرای استانداردهای اجباری - کنترل کیفی کالاهای صادراتی مشمول استانداردهای اجباری و جلوگیری از صدور کالاهای نامرغوب به منظور فراهم نمودن امکانات رقابت با کالاهای مشابه خارجی و حفظ بازارهای بین المللی کنترل کیفی کالاهای وارداتی مشمول استاندارد اجباری به منظور حمایت از مصرف کنندگان و تولیدکنندگان داخلی و جلوگیری از ورود کالاهای نامرغوب خارجی راهنمایی علمی و فنی تولیدکنندگان، توزیع کنندگان و مصرف کنندگان - مطالعه و تحقیق درباره روشهای تولید، نگهداری، بسته بندی و ترابری کالاهای مختلف - ترویج سیستم متریک و کالیبراسیون وسایل سنجش - آزمایش و تطبیق نمونه کالاها با استانداردهای مربوط، اعلام مشخصات و اظهارنظر مقایسه‌ای و صدور گواهینامه‌های لازم) .

موسسه استاندارد از اعضاء سازمان بین المللی استاندارد می باشد و لذا در اجرای وظایف خود هم از آخرین پیشرفتهای علمی و فنی و صنعتی جهان استفاده می نماید و هم شرایط کلی و نیازمندیهای خاص کشور را مورد توجه قرار می دهد.

اجرای استانداردهای ملی ایران به نفع تمام مردم و اقتصاد کشور است و باعث افزایش صادرات و فروش داخلی و تأمین ایمنی و بهداشت مصرف کنندگان و صرفه جوئی در وقت و هزینه ها و در نتیجه موجب افزایش درآمد ملی و رفاه عمومی و کاهش قیمتتها می شود.

کمیسیون استاندارد روش اندازه گیری آب با معرف کارل فیشر

(تجدید نظر)

رئیس

سیفی - داریوش مهندس شیمی شرکت ملی بخش و پالایش وزارت نفت

اعضاء

آل یاسین - محمدرضا	مهندس شیمی	وزارت نیرو
عطارنژاد - محمد حسن	مهندس شیمی	رئیس آزمایشگاه پالایشگاه تهران
منتظری - نصراله	دکتر شیمی	آزاد

دبیر

بصیری - قاسم مهندس شیمی موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

فهرست مطالب

روش اندازه گیری آب در فرآورده های نفتی با معرف کارل فیشر

هدف و دامنه کاربرد

اساس روش

نمونه برداری

روش آزمون

بیان نتایج

حدود دقت

ضمیمه الف : احتیاطات ایمنی و بهداشتی

بسمه تعالی

پیشگفتار

استاندارد روش اندازه گیری آب با معرف کارل فیشر که نخستین بار در سال ۱۳۴۸ تهیه گردید بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی و تأیید کمیسیون فنی مربوطه برای نخستین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در یکصد و هفدهمین جلسه کمیته ملی استاندارد شیمیائی مورخ ۶/۶/۷۴ تصویب شد، اینک باستناد بند ۱ ماده ۳ قانون اصلاحی قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب بهمن ماه سال ۱۳۷۱ بعنوان استاندارد رسمی ایران منتشر می گردد.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع و علوم، استانداردهای ایران در مواقع لزوم مورد تجدید نظر قرار گرفت و هرگونه پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استاندارد برسد، در تجدید نظر بعدی مورد توجه واقع خواهد شد.

بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ایران باید همواره از آخرین چاپ و تجدیدنظر آنها استفاده کرد.

در تهیه و تجدید نظر این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه حتی المقدور بین این استاندارد و استاندارد کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود.

لذا با بررسی امکانات و مهارتهای موجود و اجرای آزمایشهای لازم این استاندارد با استفاده از منابع زیر تهیه گردیده است:

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۵۴

۲- استاندارد D - 1744 - 83 Designation D- 1477 - 83

روش اندازه گیری آب در فرآورده های نفتی با معرف کارل فیشر

۱- هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه روش اندازه گیری آب در فرآورده های نفتی مایع میباشد. این روش در مورد فرآورده های نفتی که مقدار آب آنها ۵۰ تا ۱۰۰۰ قسمت در میلیون میباشد کاربرد دارد. نتایج حاصل از این آزمون می تواند برای پیش بینی کیفیت و همچنین ویژگیهای مربوط به کارائی آزمون مفید واقع گردد.

۲- اساس روش

تیتراسیون آزمون با معرف کارل فیشر تا پایان نقطه الکترومتری یادآوری - قلیای آزاد، عوامل اکسید کننده و احیاء کننده، بعضی مواد قلیائی نیتروژن دار و یا واکنش دارند ایجاد مزاحمت میکنند. حضور یک قسمت در میلیون II سایر موادی که باید (گوگرد بصورت مرکاپتان باعث خطائی معادل ۲/۰ قسمت در میلیون آب در تیتراسیون میگردد.

۳- نمونه برداری

طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۱

۴- روش آزمون

هشدار - این استاندارد مسائل ایمنی مربوط به عملیات، وسائل و مواد مصرف را که ممکن است خطرناک باشد در برنمیگیرد. و رعایت تمام جوانب ایمنی بعهده آزمایش کننده خواهد

بود. بنابراین آزمایش کننده باید قبل از انجام آزمونها با بکار گرفتن روشهای ایمنی و بهداشتی مناسب و توجه به دستورالعملهای مربوطه پیش بینی های لازم را بعمل آورد. توصیه میشود قبل از انجام آزمون احتیاطات ایمنی و بهداشتی مندرج در ضمیمه الف دقیقاً مورد مطالعه قرار گیرد.

۱-۴ وسایل لازم

وسایل معمول آزمایشگاهی،

۱-۱-۴ دستگاه تیتراسیون (شکل - ۱) شامل اجزاء زیر:

۱-۱-۱-۴ بورت - یک بورت مدرج ۱۰ میلی لیتری با تقسیمات ۰/۵ میلی لیتر

یادآوری - بعضی انواع گریسه‌های مورد استفاده در شیر بورت تحت تاثیر معرف کارل فیشر قرار شرکت آهن و فولاد سوئد یا مشابه آن برای این منظور، توصیه SISCO میگیرند. گریس، ۳۰۰ - میشود.

۱-۱-۲-۴ مخزن معرف - یک بطری شیشه ای بگنجایش مناسب

۱-۱-۳-۴ همزن - مغناطیسی

۱-۱-۴-۴ بالن تیتراسیون - یک بالن سه دهانه بگنجایش تقریباً ۵۰۰ میلی لیتر

دستگاه را مطابق شکل (۱) سوار کنید و تمام احتیاطات ممکن را برای جلوگیری از نفوذ رطوبت هوا بداخل آن معمول دارید. فواصل دهانه ها و در پوش آنها بایستی بادرزگیر مناسبی آب بندی شود. در دهانه هائی که لازم است باز باشند بمظور جلوگیری از نفوذ رطوبت هوا، لوله های حاوی سولفات کلسیم بدون آب نصب کنید.

۱-۲-۴ مدار الکتریکی

مدار الکتریکی (شکل - ۱) شامل اجزاء زیر:

۱-۲-۱-۴ میکروآمپر متر - یک میکروآمپر متر جریان مستقیم با گستره ۰ تا ۵۰ میکروآمپر و مقاومت داخلی تقریباً ۱۵۰۰ اهم.

۲-۲-۱-۴ باطری - یک باطری خشک ۵/۱ ولتی

۳-۲-۱-۴ الکتروود - الکتروود مناسب (شکل - ۲) را میتوان بطریق زیر تهیه نمود.

یک سیم پلاتین بطول ۲۵ میلی متر و قطر ۳/۰ تا ۸/۰ میلی متر را در یک لوله باریک از جنس شیشه معمولی بطول ۱۶۰ میلی متر وارد نموده و محل ورود آنرا آب بندی کنید بطوریکه تقریباً ۱/۷ میلی متر آن بالاتر از محل آب بندی شده در داخل لوله و تقریباً ۲/۱۵ میلی لیتر آن در بیرون محل آب بندی شده قرار گیرد. لوله را در ۲۰ تا ۳۰ میلی متری بالای محل آب بندی شده (شکل - ۲) خم کنید و آن قسمت از سیم پلاتین را که بیرون لوله قرار گرفته بصورت حلقه کوچکی بقطر ۴/۶ میلی متر درآورید. مقدار کافی جیوه در لوله بریزید یک سیم سربی به سر دیگر لوله فرو برید تا با جیوه مرتبط و مدار کامل گردد.

از این الکتروود دو عدد مورد نیاز است. باید دقت شود که در قسمت آب بندی شده شکاف و ترک وجود نداشته باشد که موجب از کار افتادن الکتروود میگردد.

۴-۲-۱-۴ پتانسیومتر - یک پتانسیومتر با مقاومت ۲۰۰۰ اهم

مدار را طبق شکل (۱) کامل کنید.

۲-۲-۴ مواد لازم

در آزمونهای بایستی از مواد شیمیائی خالص استفاده شود مگر اینکه غیر آن ذکر شده باشد. بهر حال بایستی اطمینان حاصل شود که خلوص آنها بحدی است که از دقت آزمون نمی کاهد.

۱-۲-۱-۴ آب - منظور از آب، آب مقطر یا آبی با خلوص معادل آنست مگر در مواردیکه غیر آن ذکر شده باشد.

مقدار آب حلالهای مورد استفاده نیز باید بسیار کم یعنی حداکثر ۵۰۰ قسمت در میلیون جرمی باشد.

N(CH)₅-2-3-4 پیریدینبصورت گاز یا مایع شده SO₂-2-4-4 دی اکسید گوگردCHCL₃-2-5-4 کلروفرم

Mg-2-6-4 منیزیم فلزی

CH₃OH-2-7-4 متانول ۹/۹۹ درصد

در مواردیکه متانول ۹/۹۹ درصد در دسترس نباشد آنرا میتوان از چرخاندن ۲۴ گرم منیزیم فلزی در ۲۰۰ میلی لیتر متانول بدست آورد. (هشدار - واکنش بسیار شدید است). وقتی واکنش کامل شد سه لیتر متانول بآن افزوده و مدت پنج ساعت تقطیر برگردان نموده و سپس مستقیماً آنرا در ظرف مخصوص نگهداری الکل ۹/۹۹ درصد تقطیر کنید. در طول تقطیر برای جلوگیری از نفوذ رطوبت باید هوای خشک عبور داده شده از لوله حاوی مواد جاذب الرطوبه به سیستم دمیده شود.

با وزن مخصوص ۸۴/۱ H₂SO₄-2-8-4 اسید سولفوریک غلیظNaZc4H4-2-9-4 تارتارات سدیم دو آبه ، 2H₂O

۴-۲-۱۰- معرف کارل فیشر - محلول مادر (هشدار - سمی است به ضمیمه الف رجوع شود)
 (۱) برای تهیه هر یک لیتر محلول مادر، در یک بطری خشک دارای درپوش شیشه ای مقدار ۱±۸۵ گرم ید (۴-۲-۲) را در ۲±۲۷۰ میلی لیتر پیریدین (۴-۲-۳) حل کنید. سپس مقدار ۲±۶۷۰ میلی لیتر متانول ۹/۹۹ درصد (۴-۲-۷) بآن بیافزائید مخلوط را در حمام یخ تا زیر ۹/۳ درجه سلسیوس خشک کنید. بمخلوط خنک شده گاز دی اکسید گوگرد (۴-۲-۴) که از اسید سولفوریک غلیظ (۴-۲-۸) عبور کرده بدمید. دمیدن گاز را آنقدر ادامه دهید تا بحجم مخلوط ۱±۵۰ میلی لیتر افزوده شود. مخلوط را بهم بزنید و پس از حداقل ۱۲ ساعت مورد استفاده قرار دهید.

یادآوری - بجای گاز دی اکسید گوگرد میتوان در 50 ± 1 میلی لیتر مایع تازه تهیه شده آن استفاده کرد.

۴-۲-۱۱- معرف کارل فیشر - محلول رقیق

محلول مادر (۴-۲-۱۰) را طوری رقیق کنید که معادل آب آن ۲ تا ۳ میلی گرم در میلی لیتر شود.

۴-۲-۱۲- حلال نمونه - مخلوط یک حجم متانول (۴-۲-۷) و سه حجم کلروفرم (۴-۲-۵)

۴-۳-۱- روش کار

۴-۳-۱- استاندارد کردن معرف کارل فیشر (۴-۲-۱۱)

۵۰ ۴-۳-۱-۱- میلی لیتر از حلال نمونه (۴-۲-۱۲) را در یک بالن تیتراسیون خشک بریزید و درپوش آنرا بگذارید. مدار را باز کرده و پتانسیومتر (۴-۲-۱-۴) را برای عبور جریان بشدت یک میکروآمپر تنظیم نمائید تا نقطه مرجع مشخص گردد. سپس بحلال مقداری معرف کارل فیشر رقیق بیافزائید تا عقربه میکروآمپر متر (۴-۱-۲-۱) از نقطه مرجع منحرف شود.

در ابتدا عقربه در اثر غلظت موضعی اطراف الکترودها (۴-۱-۲-۳) که تحت تاثیر معرف قرار نگرفته منحرف ولی بعد از مدتی به نزدیکیهای نقطه مرجع برمیگردد. زمانیکه پایان واکنش نزدیک میشود سرعت برگشت به نقطه مرجع با هر افزایش کندتر میشود. وقتی با افزایش یک قطره از معرف عقربه آمپر متر حداقل باندازه یک میکروآمپر از نقطه مرجع منحرف و حداقل مدت ۳۰ ثانیه ثابت بماند نقطه پایان فرا رسیده است. سپس با احتیاط یک قطره آب از یک پی پت قابل توزین که وزن آن قبلا با دقت $1/10$ میلی گرم تعیین شده ببالن تیتراسیون اضافه کنید در پوش بالن را بگذارید و پی پت را مجددا توزین و وزن آب اضافه شده را یادداشت و مخلوط را تا نقطه پایان الکترومتری مانند (۴-۳-۱-۱) تیترا نمائید.

معادل آب معرف کارل فیشر از رابطه زیر بدست میآید:

$$F = \frac{W}{T}$$

که در آن:

F = معادل آب معرف کارل فیشر رقیق، بر حسب میلی گرم در میلی لیتر
 W = مقدار آب اضافه شده بر حسب میلی گرم، و
 T = معرف کارل فیشر مصرف شده برای تیتراسیون آب اضافه شده بر حسب میلی لیتر

۲-۱-۳-۴ استاندارد کردن معرف کارل فیشر با متانول ۹/۹۹ درصد (روش جایگزین)
 ۵۰ میلی لیتر متانول ۹/۹۹ درصد را بعنوان حلال ببالن تیتراسیون ریخته و تا نقطه پایان الکترومتری مانند (۱-۳-۴) تیترا نمائید. تقریباً ۲۵۰ میلی گرم تارتارات سدیم دو آبه از ظرفی که با تارتارات محتوی آن قبلاً در ترازو صفر شده است بوسیله یک قاشق خشک و تمیز بردارید و ببالن محتوی متانول ۹/۹۹ درصد بریزید در پوش بالن تیتراسیون را بگذارید و با توزین مجدد ظرف، وزن تارتارات سدیم دوآبه برداشته شده را یادداشت کنید.

برای اطمینان از جدا شدن کامل تارتارات سدیم دو آبه از قاشق میتوان آنرا در مخلوط فرو برد. مخلوط را تا نقطه پایان الکترومتری مانند (۱-۳-۴) تیترا کنید.

با خشک کردن یک نمونه توزین شده تارتارات سدیم دو آبه در یک آون با دمای 150 ± 5 درجه سلسیوس مقدار آب کل آنرا تعیین و یادداشت کنید.
 معادل آب معرف کارل فیشر را در رابطه زیر بدست آورید.

$$F = \frac{A \times B}{100 T}$$

که در آن:

F = معادل آب معرف کارل فیشر بر حسب میلی گرم در میلی لیتر

A = مقدار تارتارات سدیم دوآبه مصرف شده، بر حسب میلی گرم

B = درصد آب کل تارتارات سدیم دوآبه

T=مقدار معرف کارل فیشر مصرف شده برای تیتراسیون آب تارتارات سدیم دو آبه، بر حسب میلی لیتر

۲-۳-۴ تعیین مقدار آب آزمون

۵۰ میلی لیتر از حلال را ببالن تیتراسیون ریخته و آنرا با معرف کارل فیشر استاندارد شده تا رسیدن به نقطه پایان الکترومتری مانند (۱-۳-۴) تیتراسیون کنید. بستن سریع دهانه ورودی بالن جهت جلوگیری از جذب رطوبت بسیار مهم میباشد. پس از تعیین وزن مخصوص آزمون بوسیله هیدرومتر بلافاصله ۵۰ میلی لیتر از آنرا ببالن تیتراسیون منتقل و تا پایان نقطه الکترومتری مانند (۱-۳-۴) تیتراسیون نموده و میلی لیترهای معرف کارل فیشر را یادداشت کنید.

یادآوری - بجای تعیین وزن آزمون از طریق اندازه گیری وزن مخصوص میتوان وزن آنرا مستقیماً با روش مناسب تعیین نمود.

۵- بیان نتایج

آب موجود در آزمون از رابطه زیر بدست میآید:

$$\text{آب موجود در آزمون، بر حسب قسمت در میلیون} = \frac{1000 \times C \times F}{[(A \times G) \quad W]}$$

که در آن:

C= معرف کارل فیشر استاندارد مصرف شده برای تیتراسیون آزمون بر حسب میلی لیتر

F= معادل آب معرف کارل فیشر استاندارد بر حسب میلی گرم آب بر میلی لیتر

۱۰۰۰= فاکتور تبدیل به قسمت در میلیون

W= وزن آزمون، بر حسب گرم

A= حجم آزمون بر حسب میلی لیتر

G= وزن مخصوص آزمون

۶- حدود دقت

حدود دقت این آزمون معلوم نیست که با نتایج بدست آمده از دستورالعملهای معتبر رایج بعنوان روش تعیین داده D-Z مربوط به کمیته RR.D0Z- 1007 (مثلاً گزارش تحقیقاتی

برای فرآورده های نفتی و روان کننده ها) مطابقت کند. این نتایج ASTM های حدود دقت فقط در مورد سوخته های توربینی هواپیما کاربرد دارد. مشکلات توزیع آزمون بصورت پایدار مانع ارائه داده های بیشتری است. حدود دقت این روش که بر اساس بررسیهای آماری نتایج بین آزمایشگاهی بدست آمده بشرح زیر میباشد:

۱-۵- تکرارپذیری - تفاوت بین نتایج بدست آمده از آزمونهای متوالی بوسیله یک آزمایش کننده با همان وسایل، با شرایط ثابت کار، با مواد یکسان بایستی در آزمونهای متعدد و بکار بردن صحیح روش آزمون، فقط یک مورد از بیست مورد از مقادیر زیر تجاوز کند.

مقدار آب محتوی بر حسب قسمت در میلیون تکرارپذیری، بر حسب قسمت در میلیون
۱۱ تا ۱۰۰۰

۲-۵- تجدیدپذیری - بعلت مشکلات حفظ و نگهداری خواص آزمون ها هنگام توزیع به آزمایشگاههای همکار، تجدیدپذیری این روش تعیین نگردیده است.

ضمیمه الف : احتیاطات ایمنی و بهداشتی

۱- معرف کارل فیشر

- حاوی متانول

- بخار آن ممکن است مهلک و بلع آن باعث کوری شود.

- دور از حرارت نگهداری شود

- از تماس آن با چشم و پوست جلوگیری گردد

- محل استفاده از آن باید به صورت مناسبی تهویه شود

۲- اسید سولفوریک (غلیظ)

- سمی، خورنده و اکسید کننده قوی

- تماس آن با مواد آلی ممکن است موجب حریق گردد.

- در صورت بلع و استنشاق ممکن است مهلک باشد.

- مایع یا بجار آن باعث سوختگی میشود

- تماس آن با آب حرارت زیادی ایجاد می کند.

- ترشحات آن ممکن است ایجاد حریق کند

- از تماس آن با چشم و پوست جلوگیری شود.

- با افزودن اسید با آب رقیق گردد

- درپوش آن کاملاً محکم و در قفسه مخصوص اسید و جای خنک نگهداری شود.

- هنگام باز کردن درپوش آن کاملاً احتیاط شود.

- در مواقع استفاده نکردن درب آن محکم بسته شود.
- هنگام کار با آن از لباس و عینک ایمنی استفاده گردد.
- بعد از تماس با ظرف آن دستها کاملا شسته شود.

۳ - کلروفرم

- بلع آن ممکن است مهلک باشد
- استنشاق آن خطرناک است
- در اثر اشتعال ممکن است بخارات سمی ایجاد کند.
- در مواقع استفاده نکردن درب آن کاملا بسته شود.
- از تنفس مداوم بخار آن پرهیز شود
- از تماس آن با چشم جلوگیری گردد.
- خورده نشود.
- محل استفاده از آن باید بصورت مناسب تهیه گردد
- در اثر تماس با آتش، سطوح برافروخته و قوس الکتریک میتواند بخارات سمی ایجاد کند.

۱-در دست تهیه است.

ISLAMIC REPUBLIC OF IRAN
Institute of Standards and Industrial Research of Iran
ISIRI NUMBER

۱۵۴

STANDARD TEST METHOD FOR WATER IN LIQUID
PETROLEUM

PRODUCT BY KARL FISCHER REAGENT(REVISED(

First Revision

Third Edition

September 1996

