МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Метод определения ванадия

ГОСТ
10364—90

Petroleum and petroleum products.
Method for determination of vanadium

МКС 75.080
ОКСТУ 0209

Дата введения 01.01.92

Настоящий стандарт распространяется на сырую нефть, продукты ее перегонки, тяжелые дистиллятные топлива, остаточные нефтепродукты и устанавливает фотометрический метод определения ванадия при содержании его не менее 2 мг/кг продукта.

Стандарт не распространяется на отработанные масла и нефтепродукты с золообразующими присадками.

Сущность метода заключается в обработке испытуемой пробы концентрированной серной и азотной кислотами или элементарной серой, или сожжении пробы. Полученная при сжигании зола подвергается кислотной обработке с последующим фотометрированием раствора комплекса фосфоровольфрамовокислого ванадия на длине волны 436 нм.

1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрофотометр или фотоколориметр, оснащенный фильтром, обеспечивающим полосу пропускания 10—20 нм при длине волны 436 нм; кюветы измерительные с толщиной слоя 1; 2 или 5 см.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до (525±25) °С или при озолении пробы (825±25) °С.

Электроплитка закрытая с терморегулятором.

Чашки для выпаривания из термостойкого и химически стойкого стекла или платиновые чашки диаметром 80—110 мм вместимостью 50—400 см³.

Палочка стеклянная.

Стаканы по ГОСТ 25336, вместимостью 50, 150, 250 и 400 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 см³.

Стаканы фарфоровые по ГОСТ 9147.

Пипетки вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 см³ по ГОСТ 29227.

Лампа инфракрасная или другие нагревательные устройства, позволяющие выпаривать пробу без разбрызгивания.

Горелка газовая.

Капельница по ГОСТ 25336.

Воронка стеклянная по ГОСТ 25336, диаметром 55—60 мм.

Промывалка.

Бумага индикаторная.

Бумага фильтровальная с содержанием золы не более 0,015 % или обеззоленный фильтр.

Вода дистиллированная и бидистиллированная, pH 5,4—6,6.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, концентрированная и разбавленная 1:9. При приготовлении разбавленных кислот к объемам воды осторожно добавляют концентрированную кислоту.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, 85 %-ная и разбавленная 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204, концентрированная и разбавленная 1:1, 2 моль/дм³.

gost.e-ecolog.ru

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289, раствор 185 г/дм³.

Сера элементарная с содержанием золы не более 10 мг/кг.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы 0,5 и 2,0 моль/дм³.

Изопропанол, х. ч. или ч. д. а.

Ванадия пятиокись по НД, х. ч.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336, х. ч.

Ксилол, х. ч. или ч. д. а.

1,4-толуолсульфокислота, х. ч. или ч. д. а.

Фенолфталеин, 1 %-ный раствор в этиловом спирте.

Весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания 200 г не ниже 2-го класса точности.

Все используемые реактивы должны быть квалификации х. ч. или ч. д. а.

Допускается применять импортные реактивы квалификации не ниже указанной в стандарте. **(Поправка, ИУС 9—92).**

2. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2.1. Отбор проб — по ГОСТ 2517.

2.2. Приготовление серной кислоты *с* (H_2SO_4) = 2 моль/дм³.

В фарфоровый стаканчик вместимостью 150 см³ наливают 70 см³ дистиллированной воды и осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании, добавляют 11 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.3. Приготовление раствора вольфрамовокислого натрия 185 г/дм³.

В стакане вместимостью 50 см³ растворяют 18,5 г двухводного вольфрамовокислого натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) в горячей дистиллированной воде, охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.4. Приготовление гидроокиси натрия *с* (NaOH) = 0,5 моль/дм³.

В стакан вместимостью 100 см³ помещают 20,0 г гидроокиси натрия, осторожно растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.5. Приготовление гидроокиси натрия *с* (NaOH) = 2 моль/дм³.

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 8 г гидроокиси натрия, осторожно растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.6. Приготовление эталонного раствора ванадия 1000 мг/кг (1 см³ раствора содержит 1 мг ванадия).

В стакане вместимостью 100 см³ растворяют 0,5740 г метаванадиевокислого аммония в 40 см³ разбавленной азотной кислоты, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.7. Приготовление эталонного раствора ванадия 50 мг/кг (1 см³ раствора содержит 0,05 мг ванадия).

Пипеткой отбирают 5 см³ эталонного раствора ванадия 1000 мг/кг, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.8. Приготовление эталонного раствора ванадия из пятиокиси ванадия (V_2O_5)

2.8.1. Приготовление эталонного раствора ванадия 100 мг/кг (1 см³ раствора содержит 0,1 мг ванадия).

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 0,1785 г пятиокиси ванадия, предварительно прокаленного в платиновой чашке при температуре 500 °С—550 °С в течение 2 ч. Добавляют в стакан 1,5 см³ 2 моль/дм³ раствора гидроокиси натрия и нейтрализуют по каплям 2 моль/дм³ раствором серной кислоты (приблизительно 0,2 см³) в присутствии лакмусовой бумаги до pH от 6 до 7 с небольшим избытком (приблизительно одна капля).

Затем в стакан добавляют 10 см³ дистиллированной воды, содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Все операции проводят по возможности быстро, постоянно перемешивая.

2.8.2. Приготовление раствора ванадия 50 мг/кг (1 см³ раствора содержит 0,05 мг ванадия).

Пипеткой отбирают 25 см³ эталонного раствора ванадия 100 мг/кг, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

2.9. Построение градуировочного графика

2.9.1. В пять стаканов вместимостью 100 см³ отмеряют пипеткой 0; 5,0; 10,0; 20,0 и 25,0 см³ раствора ванадия концентрации 50 мг/кг (1 см³ = 0,05 мг ванадия).

Добавляют к каждой аликвотной части 2 см³ серной кислоты 1:1, 5 см³ разбавленной ортофосфорной кислоты и 2,5 см³ вольфрамовокислого натрия, тщательно перемешивают после добавления каждого реактива.

(Поправка, ИУС 9—92).

2.9.2. Растворы нагревают до 40—70 °С, охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и выдерживают в течение 60 мин. Полученные растворы содержат 0; 0,25; 0,50; 1,0; 1,25 ванадия в 50 см³ раствора. Растворы должны быть прозрачными.

2.9.3. Растворы, приготовленные из реактивов по пп. 2.9.1 и 2.9.2, не содержащие ванадия, используют в качестве контрольного раствора.

(Поправка, ИУС 9—92).

2.9.4. Измеряют оптическую плотность рабочего раствора на спектрофотометре при длине волны 436 нм либо на фотоэлектроколориметре со светофильтром, обеспечивающем полосу пропускания от 430 до 450 нм.

Толщину кюветы (1, 2 или 5 см) выбирают в зависимости от содержания ванадия в испытуемом продукте.

В кювету сравнения помещают контрольный раствор.

Кювету толщиной 5 см используют при концентрации ванадия до 10 мг/кг (при этом для построения градуировочного графика отмеряют пипеткой 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ раствора ванадия 50 мг/кг). При концентрации ванадия более 10 мг/кг используют кюветы толщиной 1 или 2 см.

2.9.5. Для построения градуировочного графика по оси ординат откладывают оптическую плотность раствора, а по оси абсцисс — содержание ванадия (мг в 50 см³ раствора).

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

3.1. Обработка пробы концентрированной серной кислотой

3.1.1. Для достижения однородности пробу перед испытанием нагревают от 20 °С до 100 °С в зависимости от вязкости. Если продукт высоковязкий, то его нагревают от 3 до 10 мин при непрерывном перемешивании. Осадок на дне осторожно перемешивают.

3.1.2. Масса пробы нефтепродукта зависит от предполагаемого содержания ванадия, толщины слоя раствора в измерительной кювете и конечной концентрации (разбавления) пробы.

Массу пробы (m) в граммах вычисляют по формуле

$$m = \frac{K}{c},$$

где K — коэффициент для расчета массы пробы (табл. 1);

c — предполагаемая концентрация ванадия, мг/кг.

Таблица 1

Толщина кюветы, см	Вместимость колбы для разбавления пробы, см³	Коэффициент для расчета массы пробы K
1	50	500
1	25	250
2	50	250
2	25	125
5	50	100
5	25	50

3.1.3. Испытуемую пробу в чашке для выпаривания ставят под лампу инфракрасного излучения или другого нагревательного устройства. Выпаривают приблизительно до 50 % первоначального объема, избегая разбрызгивания.

3.1.4. К частично выпаренной пробе добавляют примерно равный объем концентрированной серной кислоты (примерно в соотношении между количеством кислоты и пробой 1 см³ на 1 г).

Подготовленную таким образом пробу оставляют на несколько часов в контакте с серной кислотой для лучшего ее воздействия и предотвращения разбрызгивания раствора в процессе нагревания на электроплитке.

3.1.5. Добавляют 1 см³ изопропанола для предотвращения или уменьшения пенообразования. Чашку с пробой ставят на электроплитку.

3.1.6. Постоянно помешивая стеклянной палочкой, пробу подогревают на электроплитке до начала загустения и появления белого дыма. Электроплитку заменяют горелкой.

При постоянном перемешивании разложение пробы ведут до исчезновения белого дыма и получения обуглившегося осадка.

3.1.7. Стеклянную палочку очищают фильтровальной бумагой. Бумагу кладут в чашку для выпаривания, в которой обугливался образец.

3.2. Обработка пробы серой

3.2.1. В подготовленную согласно пп. 3.1.1—3.1.3 пробу добавляют серу в количестве 10 % массы пробы, тщательно перемешивают и проводят испытание согласно пп. 3.1.5—3.1.7.

3.2.2. Остаток, полученный после обработки серой или серной кислотой, переносят в муфельную печь, нагретую до температуры не менее 120 °С, доводят в течение 2—3 ч температуру до (525±25) °С.

Для облегчения процесса озоления осадка в печь подается поток воздуха или кислорода.

3.2.3. К полученной сульфатной золе добавляют 2 см³ концентрированной азотной кислоты, 2 см³ концентрированной серной кислоты и подогревают на электроплитке до появления белого дыма.

3.2.4. Снимают чашку с электроплитки и тщательно обмывают стенки чашки 15 см³ дистиллированной воды. Снова нагревают на электроплитке до появления белого дыма и охлаждают. Добавляют раствор гидроокиси натрия c (NAOH) = 0,5 моль/дм³ в присутствии индикаторной бумаги до достижения pH от 6 до 10. Затем добавляют по каплям разбавленную серную кислоту 1:1 до pH от 3 до 5.

(Поправка, ИУС 9—92).

3.2.5. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

3.2.6. Если полученный раствор мутный, его фильтруют до осветления через стеклянную воронку с бумажным фильтром.

3.3. Способ сожжения пробы

3.3.1. Способ сожжения применяют при анализе тяжелых дистиллятных и остаточных топлив.

В платиновую чашку помещают обеззоленный фильтр так, чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам чашки. Чашку с фильтром взвешивают.

3.3.2. Массу испытуемого нефтепродукта берут в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Концентрация ванадия, мг/кг	Масса пробы, г
До 10	От 25 до 50
Св. 10	» 15 » 30

3.3.3. Второй обеззоленный фильтр складывают вдвое и сворачивают в виде конуса. Верхнюю часть конуса на расстоянии 5—10 мм от верха отрезают ножницами и помещают в чашку. Свернутый в виде конуса фильтр опускают в чашку с нефтепродуктом основанием вниз так, чтобы он стоял устойчиво, закрывая большую часть нефтепродукта.

3.3.4. Чашку с испытуемым нефтепродуктом нагревают на электроплитке в течение 20—30 мин до прекращения легкого вспенивания и пропитки фильтра нефтепродуктом. После того как фильтр пропитается нефтепродуктом, его поджигают. Сжигают нефтепродукт до получения сухого углистого остатка.

3.3.5. Платиновую чашку с сухим углистым остатком помещают в муфель, нагретый до температуры не ниже 200 °С, в течение 2—3 ч поднимают температуру до (550±20) °С и выдерживают чашку с остатком при этой температуре до полного озоления (1 ч и более). Охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 5 см³ разбавленной соляной кислоты и подогревают содержимое до растворения золы. Полученный раствор упаривают до 2—3 см³ и добавляют к нему 0,5 г безводного углекислого натрия. Полученный раствор упаривают на песчаной бане до исчезновения влаги (визуально). Затем чашку помещают на 2—3 мин в муфель, нагретый до (800±20) °С.

(Поправка, ИУС 9—92).

3.3.6. Сплав в чашке охлаждают до комнатной температуры и растворяют в 10 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор дважды фильтруют через один и тот же фильтр в мерную колбу вместимостью 50 см³.

Фильтр с осадком промывают небольшими порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции по фенолфталеину, промывные воды присоединяют к фильтрату в мерной колбе и доводят до метки дистиллированной водой.

3.4. Сожжение пробы с добавлением серы и растворителей

3.4.1. Для достижения однородности пробу нагревают, как описано в п. 3.1.1.

3.4.2. Массу пробы берут в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

Концентрация ванадия, мг/кг	Масса пробы, г	Количество добавок		
		Сера, г	Ксилол, см³	Изопропанол, дм³
До 10	От 30 до 50	0,1—0,2	8	3
Св. 10 до 200	» 15 » 30	—	4	1,5

Массу нефтепродукта и добавки взвешивают или отмеряют в платиновую чашку.

Допускается использовать от 2 до 7 г 1,4-толуолсульфокислоты вместо добавок, названных в табл. 3.

3.4.3. Платиновую чашку ставят на треножник с керамическим треугольником и осторожно, избегая соприкосновения платиновой чашки с установленным пламенем (синий конус), нагревают до самовозгорания пробы. Затем горелку удаляют и дают пробе сгореть. После исчезновения пламени чашку вновь осторожно подогревают до исчезновения тумана двуокиси серы (SO_3) и полного коксования пробы.

Все операции проводят при хорошо работающей вытяжке.

3.4.4. Платиновую чашку с коксовым остатком помещают в нагретую до (550±25) °С муфельную печь и выдерживают до полного озоления от 1 ч до нескольких часов в зависимости от испытуемого продукта.

По окончании озоления чашку вынимают из печи и охлаждают.

3.4.5. После охлаждения чашки до комнатной температуры к содержимому добавляют 2 см³ концентрированной серной кислоты и осторожно подогревают на плитке (или горелкой) до полного растворения золы и исчезновения паров двуокиси серы. Платиновую чашку охлаждают.

3.4.6. После охлаждения до комнатной температуры стенки платиновой чашки ополаскивают бидистиллированной водой. Полученный раствор нагревают до появления белого дыма и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки бидистиллированной водой.

3.5. Фотометрирование

3.5.1. В стакан вместимостью 100 см³ помещают аликвоту раствора в зависимости от ожидаемого содержания ванадия, полученного или по п. 3.2.5, или п. 3.3.6, или п. 3.4.6 (при концентрации ванадия до 50 мг/кг следует брать 40 см³ раствора), 2 см³ разбавленной серной кислоты 1:1, 5 см³ разбавленной ортофосфорной кислоты и 2,5 см³ раствора вольфрамовокислого натрия. Каждый раз содержимое стакана перемешивают встряхиванием.

3.5.2. Раствор нагревают до 40 °С—70 °С, охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и отстаивают в течение 60 мин. Раствор должен быть прозрачным.

3.5.3. Готовят контрольный раствор. В колбу вместимостью 50 см³ помещают 2 см³ разбавленной серной кислоты 1:1, 5 см³ разбавленной ортофосфорной кислоты и 2,5 см³ раствора вольфрамовокислого натрия. Хорошо перемешивают встряхиванием и доводят до метки дистиллированной водой.

3.5.4. В кювету наливают рабочий раствор, приготовленный по п. 3.5.1. Оптическую плотность измеряют по п. 2.9.4 относительно контрольного раствора (п. 3.5.3).

3.5.5. Массу ванадия в миллиграммах, содержащуюся в 50 см³ испытуемого раствора, определяют по градуировочному графику (пп. 2.9.1—2.9.5).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Концентрацию ванадия (c) в миллиграммах на килограмм вычисляют по формуле

$$c = \frac{m_1 \cdot 1000 \cdot 50}{m \cdot V},$$

где m_1 — масса ванадия в испытуемом растворе, определенная по градуировочному графику, мг;

m — масса образца, г;

50 — общий объем исследуемого раствора, изготовленного для фотометрирования, см³;

V — аликвота раствора, взятая для фотометрирования, см³.

4.2. Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = c \cdot 10^{-4}.$$

4.3. За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух определений.

4.4. Точность метода

4.4.1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Концентрация ванадия, мг/кг	Сходимость	Воспроизводимость, %
До 2	0,3 мг/кг	
Св. 2	10 %	
До 6		50
Св. 6		17

4.4.2. Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях (с 95 %-ной доверительной вероятностью), признаются достоверными, если расхождения между ними не превышают значений, указанных в табл. 4.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 11.12.90 № 3102**

3. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 6752—89**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 10364—63**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	1
ГОСТ 1770—74	1
ГОСТ 2517—85	2.1
ГОСТ 3118—77	1
ГОСТ 4204—77	1
ГОСТ 4328—77	1
ГОСТ 4461—77	1
ГОСТ 6552—80	1
ГОСТ 9147—80	1
ГОСТ 9336—75	1
ГОСТ 18289—78	1
ГОСТ 25336—82	1
ГОСТ 29227—91	1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ИЗДАНИЕ с Поправкой (ИУС 9—92)**

к ГОСТ 10364—90 Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 1	Пипетки вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25 $см^3$ Кислота азотная по ГОСТ 4461 концентрированная ($\rho = 1,37—1,42$)	Пипетки вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25 $см^3$ по ГОСТ 20292. Кислота азотная по ГОСТ 4461 концентрированная и разбавленная 1:9.
Пункт 2.9.1	раствора ванадия концентрации 50 мг/кг (1 $см^3$ = =0,05 мг ванадия), что соответствует 0; 5; 10; 20 и 25 мг/кг ванадия соответственно	раствора ванадия концентрации 50 мг/кг (1 $см^3$ = 0,05 мг ванадия).
Пункт 2.9.3	Растворы, приготовленные из реактивов по пп. 2.10.1 и 2.10.2	Растворы, приготовленные из реактивов по пп. 2.9.1 и 2.9.2
Пункт 3.2.4	до появления белого дыма	до появления белого дыма и охлаждают
Пункт 3.3.5	и выдерживают чашку с остатком при этой температуре 1 ч	и выдерживают чашку с остатком при этой температуре до полного озоления (1 ч и более)

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 9 1992 г.)