ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р МЭК 62021-1 — 2013

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

Определение кислотности

Часть 1

Метод автоматического потенциометрического титрования

IEC 62021-1:2003
Insulating liquids — Determination of acidity — Part 1: Automatic potentiometric titration
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «Стандартинформ»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 марта 2013 г. № 7-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту МЭК 62021-1:2003 «Изоляционные жидкости. Определение кислотности. Часть 1. Автоматическое потенциометрическое титрование» (IEC 62021-1:2003 «Insulating liquids — Determination of acidity — Part 1: Automatic potentiometric titration»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 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 (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

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 Термины и определения 1
4 Сущность метода 2
5 Реактивы и вспомогательные материалы 2
6 Аппаратура 3
7 Отбор проб 3
8 Подготовка и уход за системой электродов 4
9 Калибровка аппаратуры 4
10 Проведение испытаний 4
11 Вычисления 6
12 Прецизионность 6
13 Протокол испытаний 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 7
Библиография 8

Введение

Общие меры предосторожности

В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех проблем техники безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Изоляционные жидкости, на которые распространяется настоящий стандарт, требуют аккуратного обращения. Попадание в глаза может вызвать раздражение. В случае попадания в глаза их необходимо обильно промыть чистой проточной водой и обратиться к врачу.

Некоторые испытания, установленные в настоящем стандарте, связаны с использованием процессов, которые могут привести к возникновению опасной ситуации. Необходимо обратить внимание на соответствующий стандарт для руководства.

Окружающая среда

Настоящий стандарт распространяется на нефтяные изоляционные масла, химические вещества и использованные контейнеры для проб, их утилизация должна осуществляться в соответствии с регламентами в отношении воздействия на окружающую среду. Необходимо принять все меры безопасности для предотвращения попадания нефтяных изоляционных масел в окружающую среду.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

Определение кислотности

Часть 1

Метод автоматического потенциометрического титрования

Insulating liquids. Determination of acidity. Part 1. Automatic potentiometric titration method

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения кислотности неиспользованных и использованных нефтяных изоляционных масел автоматическим потенциометрическим титрованием.

Примечание 1 — В неиспользованных и использованных нефтяных изоляционных маслах кислыми считают компоненты, включающие органические кислоты, соединения фенола, некоторые продукты окисления, смолы, соли органических кислот и присадки.

Настоящий метод можно использовать для определения изменений, которые происходят в нефтяном изоляционном масле при окислении в процессе использования, независимо от цвета и других свойств используемого нефтяного масла.

Кислотность можно использовать для контроля качества неиспользованного нефтяного масла.

Кислотность использованного нефтяного масла зависит от продуктов окисления, присутствующих в рабочем масле и имеющих разные коррозионные свойства, настоящий метод нельзя использовать для прогнозирования коррозионности нефтяного масла в условиях эксплуатации.

Примечание 2 — Результаты определения кислотности, полученные настоящим методом испытания, могут быть аналогичными или отличаться от результатов, полученных колориметрическими методами.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий международный стандарт*:

МЭК 60475 Метод отбора проб изоляционных жидкостей (IEC 60475, Method of sampling insulating liquids)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **кислотность** (acidity): Количество основания, выраженное в миллиграммах гидроксида калия на 1 г пробы, необходимое для потенциометрического титрования анализируемой пробы в установленном растворителе до получения pH 11,5.

* Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. В случае недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

Издание официальное

3.2 **неиспользованное масло** (unused oil): Нефтяное масло, которое не использовалось или не находилось в контакте с электрическим оборудованием.

4 Сущность метода

Анализируемую пробу масла растворяют в растворителе и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроксида калия, используя стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения. Показания прибора автоматически фиксируются графически в зависимости от соответствующих объемов титранта, за конечную точку титрования принимают объем титранта, соответствующий pH 11,5. Такой график включает все точки перегиба, причем быстрое изменение pH после последней точки перегиба очень незначительно влияет на результат. В то время как использование точек перегиба является более точным методом, было обнаружено, что измерение слабых точек перегиба в большей степени зависит от измерительного прибора и дает более низкую воспроизводимость.

5 Реактивы и вспомогательные материалы

5.1 Реактивы

Используют реактивы класса ч.д.а. и деионизованную воду или воду равноценной чистоты.

5.2 Реактив для титрования

Стандартный титрованный спиртовой раствор гидроксида калия (KOH) концентрацией 0,05 моль/л.

Добавляют 3,0 г KOH к (1000 ± 10) $см^3$ 2-пропанола. Осторожно кипятят в течение 10 мин до полного растворения. Охлаждают и закупоривают колбу.

Выдерживают раствор в темном месте в течение 2 дней, затем фильтруют жидкость над осадком через мембранный фильтр с размером пор 5 мкм. Хранят в бутыли из коричневого стекла.

Концентрация такого раствора составляет примерно 0,05 моль/л. Раствор стандартизуют в соответствии с 10.1. Для периодических испытаний на уже используемом оборудовании можно провести титрование быстрее, если по согласованию лаборатории с владельцем оборудования использовать концентрацию раствора KOH, равную 0,1 моль/л, что ухудшит прецизионность и предел чувствительности.

Реактив хранят, защищая его от попадания диоксида углерода из атмосферы с помощью трубки, содержащей натровую известь, а также не допуская контакта с пробкой, резиной или омыляемой смазкой кранов.

Можно использовать имеющийся в продаже спиртовой раствор KOH, разбавляя его при необходимости до концентрации 0,05 моль/л 2-пропанолом. Этот раствор также подлежит стандартизации в соответствии с 10.1.

5.3 Растворитель для титрования

2-Пропанол (изопропанол, IPA).

5.4 Гидрофталат калия, первичный стандарт

Гидрофталат калия перед применением необходимо просушить в течение 2 ч при температуре 105 °C.

Примечание — Можно использовать раствор соляной кислоты в деионизированной воде концентрацией 0,1 моль/л, приготовленный в соответствии со стандартом [2]. Также можно использовать другие кислоты, при условии их сертификации по первичному стандарту.

5.5 Электролит сравнения — раствор хлорида калия

Готовят раствор хлорида калия в деионизированной воде концентрации, рекомендованной изготовителем электродов. Можно использовать имеющиеся в продаже готовые растворы.

5.6 Водные буферные растворы

Буферные растворы с подходящим значением pH для калибровки электродов, например pH 4, pH 7 и pH 11.

5.7 Моющий раствор

Взвешивают 8 г пероксидисульфата аммония в стеклянном химическом стакане. Аккуратно добавляют 100 см^3 98%-ной серной кислоты и осторожно перемешивают. Перед применением раствор необходимо выдержать в течение ночи до полного растворения твердого вещества.

Предупреждение — Пероксидисульфат аммония является сильным окислителем. Серная кислота является сильным коррозионно-агрессивным веществом. С такими веществами следует обращаться с большой осторожностью.

Можно использовать рекомендованные изготовителем электродов имеющиеся в продаже моющие растворы.

6 Аппаратура

6.1 Аппарат для потенциометрического титрования

Автоматический pH-титрометр, обеспечивающий титрование до фиксированной конечной точки с добавлением переменных или фиксированных количеств титрующего раствора.

Аппарат защищают от влияния электрических полей так, чтобы не возникало изменения показаний при касании любой части системы заземленным проводом.

Автоматическая бюретка с точностью дозирования не менее ± 0,005 см^3.

Резервуар для титрующего раствора снабжают защитной трубкой, наполненной натровой известью или другим веществом, поглощающим диоксид углерода.

6.2 Стеклянный индикаторный электрод

Применяют стеклянный электрод, специально предназначенный для титрования в неводной среде.

Этот электрод соединяют с потенциометром с помощью экранированного провода так, чтобы сопротивление между экранированием и всей длиной электрического соединения было не менее 50000 МОм.

6.3 Электрод сравнения

Электрод должен быть изготовлен из стекла и обеспечен подвижным соединением в виде гильзы или пробки для облегчения мытья ячейки с электролитом сравнения. Рекомендуется использовать конструкцию двойного соединения с ячейкой, наполненной электролитом — раствором хлорида калия (см. 5.5). Этот электрод применяют для титрования в неводной среде.

Примечание — Установлено, что другие комбинации электрод-электролит дают удовлетворительные результаты, однако прецизионность при этом не определялась. Можно использовать комбинированные электроды, при условии их соответствия настоящему стандарту и обеспечения, как минимум, аналогичной скорости отклика.

6.4 Смеситель

Смеситель, обеспечивающий переменную скорость перемешивания, оснащенный пропеллерной, лопастной или магнитной мешалкой с покрытием из химически инертного материала.

Смеситель должен иметь электрическое заземление, чтобы избежать изменения показаний прибора в ходе титрования.

6.5 Сосуд для титрования

Сосуд должен быть по возможности небольшим, но достаточным для вмещения растворителя, пробы, смесителя и электродов, и инертным в отношении используемых реактивов. Предпочтительными являются стеклянные сосуды, т. к. они предотвращают накопление статического электрического заряда.

6.6 Штатив для титрования

Подходящий штатив для крепления сосуда, электродов, смесителя и бюретки.

7 Отбор проб

Отбор проб по МЭК 60475.

Обеспечивают представительность пробы для анализа путем тщательного перемешивания, поскольку присутствующий осадок может быть кислым или поглощать кислый материал из жидкой фазы.

8 Подготовка и уход за системой электродов

Хотя электроды не очень хрупкие, с ними необходимо обращаться с осторожностью.

8.1 Подготовка

Электроды моют сначала 2-пропанолом, а затем деионизированной водой.

После каждого титрования погружают электроды в деионизированную воду для удаления избытка электролита с наружной поверхности электрода, дают воде стечь. Длительность погружения должна быть достаточной, чтобы не допустить воздействия эффектов памяти на последующие титрования.

При использовании электрода сравнения имеющиеся на нем пробки необходимо извлечь и поддерживать уровень электролита в электроде выше уровня жидкости в сосуде для титрования, чтобы предотвратить попадание загрязнений в электрод.

8.2 Уход за электродами

8.2.1 Стеклянный электрод

Электроды еженедельно моют путем погружения на 12 ч в раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л с последующим промыванием деионизированной водой. Если требуется более тщательное промывание, погружают электрод на 5 мин в моющий раствор (5.7), затем тщательно промывают деионизированной водой. Такая обработка должна осуществляться ежемесячно при регулярном использовании электрода.

Когда электрод не используют, погружают его нижнюю половину в деионизированную воду. Таким образом не допускают высушивания электрода. Если это произошло, то для реактивации электрода может потребоваться погружение в моющий раствор (5.7) в соответствии с описанными выше правилами.

8.2.2 Электрод сравнения

Сливают и заново заполняют электрод раствором хлорида калия (5.5) не реже одного раза в неделю. При использовании электрода гильзового типа осторожно снимают втулку из притертого стекла и тщательно протирают поверхности шлифа. Ставят на место неплотно и тщательно смачивают поверхности шлифа несколькими каплями электролита. Устанавливают соединение на место и снова наполняют электрод электролитом — раствором хлорида калия (5.5).

Когда электрод не используют, его погружают в электролит (5.5) так, чтобы уровень электролита в электроде находился выше уровня жидкости, в которую погружают электрод. Во время хранения отверстие, через которое электрод наполняют электролитом, должно быть закрыто.

Электрод моют деионизированной водой по мере необходимости, но не реже одного раза в неделю.

Заполняют электрод свежим электролитом (5.5).

9 Калибровка аппаратуры

Определяют pH буферных растворов (5.6) ежедневно. Значение конечной точки титрования при pH 11,5 затем экстраполируют и вводят в программу прибора.

Линейность и наклон сигнала потенциометрического титратора в диапазоне pH 4 — pH 11 должны соответствовать допускам производителей электродов.

Следует применять поправку на температуру.

Примечание — Ввиду значительного влияния температуры на pH буферных растворов (5.6) желательно поддерживать температуру, максимально близкую к калибровочной температуре, установленной изготовителем буферных растворов.

10 Проведение испытаний

Устанавливают параметры приборов в соответствии с инструкциями изготовителей.

Ополаскивают и наполняют бюретку спиртовым раствором гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л (или 0,1 моль/л, как в 5.2).

Регулярно стандартизуют спиртовой раствор гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л по гидрофталату калия (10.1).

10.1 Стандартизация спиртового раствора гидроксида калия

Стандартизуют спиртовой раствор гидроксида калия потенциометрически по раствору гидрофталата калия [формула (1)]. От 0,10 до 0,16 г гидрофталата калия взвешивают с точностью до 0,0002 г и растворяют примерно в 100 см^3 воды, не содержащей диоксида углерода.

$$\text{Молярная концентрация} = \frac{1000\ mp}{204{,}23\ V}, \quad (1)$$

где m — масса гидрофталата калия, г;

p — чистота гидрофталата калия;

204,23 — молекулярная масса гидрофталата калия;

V — объем спиртового раствора КОН (5.2), использованный для титрования раствора, см^3.

В качестве альтернативы для стандартизации спиртового раствора КОН (примечание к 5.4) можно использовать стандартный раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л.

$$\text{Молярная концентрация} = \frac{V_1\ 0{,}1}{V_0}, \quad (2)$$

где V_1 — объем стандартного раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, использованный для титрования раствора, см^3;

V_0 — объем раствора гидроксида калия, см^3.

10.2 Холостое титрование

Выполняют холостое титрование двух параллельных порций растворителя (5.3) по (20,0 ± 0,1) см^3 в соответствии с 10.3 ежедневно и после получения новой партии растворителя.

Холостое титрование 20 см^3 растворителя продолжают до тех пор, пока результаты двух последовательных титрований будут отличаться не более чем на 0,005 см^3, а полученное среднеарифметическое значение используют как V_0 (см. раздел 11).

Если требуется объем растворителя, превышающий 20 см^3, ввиду ограничений, связанных с особенностями аппарата, для титрования пробы используют такой же объем растворителя.

Высокие значения могут являться результатом абсорбции диоксида углерода или собственной кислотности 2-пропанола. Если результат холостого титрования более 0,06 см^3 для 20 см^3 растворителя, необходимо устранить причины получения завышенных результатов.

10.3 Титрование пробы

Готовят пробу для титрования по разделу 7. Взвешивают (5,0 ± 0,1) г нефтяного масла с точностью до 0,01 г и помещают в сосуд для титрования. Добавляют (20,0 ± 0,1) см^3 растворителя для титрования (5.3).

Помещают сосуд для титрования на штатив и перемешивают раствор мешалкой до растворения пробы и установления постоянного значения pH. Следят, чтобы высокая скорость смесителя не приводила к разбрызгиванию и/или захвату воздуха в раствор.

Выполняют титрование раствором гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л (или 0,1 моль/л, по 5.2) в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора до конечной точки не ниже pH 11,5, если прибор невозможно установить на титрование до «мертвой» конечной точки.

Примечания

1 Предпочтительно быстрое добавление титранта для снижения общей продолжительности анализа.

2 Если время титрования превышает 15 мин, то может потребоваться подача азота на раствор для предотвращения поглощения диоксида углерода.

По завершении титрования записывают объем раствора V_1, израсходованный на титрование, по бюретке (раздел 11) при показании прибора pH 11,5.

Ополаскивают электроды и бюретку растворителем для титрования (5.3). Регидратируют стеклянные электроды погружением в деионизированную воду (8.1) и дают воде стечь. Если анализируют использованное масло, то электрод рекомендуется погрузить в деионизированную воду с несколькими каплями соляной кислоты и затем ополоснуть чистой деионизированной водой.

До проведения следующего титрования электроды хранят в деионизированной воде.

11 Вычисления

Вычисляют кислотность с точностью до 0,01, в пересчете на мг КОН/г анализируемого масла, по формуле

$$\text{Кислотность} = \frac{(V_1 - V_0)\, M\, 56{,}1}{m}, \qquad (3)$$

где V_1 — объем спиртового раствора КОН (5.2), использованный для титрования анализируемой пробы, см^3;

V_0 — объем спиртового раствора КОН (5.2), использованный для титрования холостой пробы, см^3;

M — молярность спиртового раствора КОН (см. 5.2);

56,1 — молекулярная масса КОН;

m — масса анализируемой пробы, г.

12 Прецизионность

12.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между двумя последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании в неизменных условиях работы на идентичном испытуемом материале при длительной работе и нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные масла: 6 % среднеарифметического значения;
- использованные масла: 12 % среднеарифметического значения.

Примечание — Значения повторяемости для неиспользованных масел применяют только в случаях, когда результат значительно превышает предел количественного анализа 0,014 мг КОН/г масла.

12.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале при длительной работе и нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные масла: 28 % среднеарифметического значения;
- использованные масла: 35 % среднеарифметического значения.

Примечание — Пределы повторяемости и воспроизводимости для использованного масла были установлены по стандарту [1]. Для неиспользованного масла — по стандарту [2].

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- тип и идентификацию анализируемого продукта;
- ссылку на настоящий стандарт;
- результат испытания (раздел 11), выраженный с точностью до 0,01 мг КОН/г масла;
- любое отклонение от установленного метода;
- дату проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
МЭК 60475:2011	IDT	ГОСТ Р МЭК 60475 — 2013 «Жидкости изоляционные. Отбор проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

[1] ISO 5725 (all parts), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

[2] ISO 6619, Petroleum products and lubricants — Neutralization number — Potentiometric titration method

УДК 621.315.612:006.354 ОКС 29.040.10 29.180 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: изоляционные жидкости, кислотность, автоматическое потенциометрическое титрование

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 03.04.2014. Подписано в печать 17.04.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 61 экз. Зак. 1518

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru