МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32327—
2013**

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 ноября 2013 г. № 61-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004— 97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004– 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 678-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32327—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 664–11a, «Standard method for acid number of petroleum products by potentiometric titration» («Стандартный метод определения кислотного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием», IDT).

Стандарт разработан комитетом ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы», непосредственную ответственность за него несет подкомитет D02.06 «Анализ смазочных материалов».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

В Российской Федерации 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 ... 2
3 Термины и определения ... 2
4 Сущность метода ... 2
5 Назначение и применение ... 2
6 Аппаратура ... 3
7 Реактивы ... 4
8 Система электродов ... 5
9 Стандартизация аппаратуры ... 6
10 Подготовка образца отработанного масла ... 6
Метод А
11 Реактивы ... 6
12 Определение кислотного числа и кислотного числа сильных кислот ... 7
13 Обработка результатов ... 9
14 Контроль качества (QC) ... 11
15 Оформление результатов испытания ... 11
16 Прецизионность и смещение ... 12
Метод В
17 Реактивы ... 12
18 Проведение испытания ... 13
19 Обработка результатов ... 14
20 Контроль качества (QC) ... 15
21 Оформление результатов испытания ... 15
22 Прецизионность и отклонение ... 15
Приложение Х1 (справочное) Проверка работоспособности электрода ... 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам ... 18

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

Petroleum products. Determination of acid number by potentiometric titration

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы А и В определения кислотного числа нефтепродуктов, смазочных материалов, биодизельного топлива и смеси биодизельного топлива потенциометрическим титрованием.

1.1.1 Метод А применяют для нефтепродуктов и смазочных материалов, растворимых или частично растворимых в смеси толуола и 2-пропанола. Он применим для определения кислот с константой диссоциации в воде более 10^{-9} и очень слабых кислот с константой диссоциации менее 10^{-9}. Соли могут оказывать влияние на определение, если их константы диссоциации более 10^{-9}.

Прецизионность определена для диапазона кислотных чисел от 0,1 до 150 мг КОН/г.

1.1.2 Метод В предназначен только для биодизельного топлива и смесей биодизельного топлива с низкой кислотностью и несущественным различием растворимости. Для метода В используют автоматический титратор.

Примечание 1 — Свежие и отработанные масла могут содержать кислотные компоненты, например, органические и минеральные кислоты, сложные эфиры, фенольные соединения, лактоны, смолы, соли тяжелых металлов, соли аммония и других слабых щелочей, кислые соли многоосновных кислот, а также ингибиторы и детергенты.

1.2 Методы также можно использовать для определения относительного изменения масел в процессе окисления, независимо от цвета и других свойств масел. Несмотря на то, что титрование проводят в определенных равновесных условиях, методы не предназначены для измерения абсолютного кислотного числа, которое можно использовать для прогнозирования характеристик масла при эксплуатации. Общая зависимость коррозии подшипников от кислотного числа не установлена.

Примечание 2 —Значение кислотного числа, полученное по настоящему методу, может не соответствовать значением, полученным по ASTM D 974 и ASTM D 3339. Сопоставление результатов по настоящему методу испытания с другими методами без титрования не проводилось.

Примечание 3 — Несколько лабораторий отметили различие результатов, полученных по настоящему методу, при использовании водных и неводных буферных растворов.

1.3 Значения в единицах СИ рассматривают как стандартные.

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

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание стандарта. Для недатированных — последнее издание (включая любые изменения)[1)].

ASTM D 974, Standard test method for acid and base number by color-indicator titration (Стандартный метод определения кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором)

ASTM D 1193, Standard specification for reagent water (Стандартная спецификация на реактив воду)

ASTM D 3339, Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color-indicator titration (Стандартный метод определения кислотного числа нефтепродуктов полумикрометодом титрования с цветным индикатором)

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM E 177, Practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods (Практика применения терминов прецизионности и смещения в методах испытаний ASTM)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **кислотное число** (acid number): Количество щелочи в миллиграммах гидроксида калия на грамм образца, необходимое для титрования образца в установленном растворителе до заданной конечной точки титрования с использованием определенной системы детектирования.

3.1.1 Пояснение

Настоящий метод позволяет определить количество щелочи в миллиграммах гидроксида калия на грамм образца, необходимое для титрования образца в смеси толуола, 2-пропанола и небольшого количества воды, от начального показания измерительного прибора до показания прибора в милливольтах, соответствующего водному щелочному буферному раствору, или до четко определяемой точки перегиба.

3.1.2 Пояснение

Дополнительно по настоящему стандарту можно определить кислотное число сильных кислот как количество щелочи в миллиграммах гидроксида калия на грамм образца, требуемое для титрования образца в растворителе от начального показания измерительного прибора в милливольтах, соответствующего свежеприготовленному водному кислотному буферному раствору или хорошо определяемой точке перегиба.

3.1.3 Пояснение

Свойства сильных и других кислот могут значительно отличаться. Пользователь настоящего метода испытания должен их различать и регистрировать.

4 Сущность метода

4.1 Растворяют образец в растворителе для титрования и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроокиси калия, используя стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения или комбинированный электрод. Показания измерительного прибора в зависимости от объема титрующего раствора наносят на калибровочный график вручную или автоматически. Конечными точками титрования на результирующем калибровочном графике считают только четко определяемые точки перегиба. При отсутствии четких перегибов конечные точки титрования определяют по показаниям измерительного прибора, соответствующим кислотным и щелочным водным буферным растворам.

5 Назначение и применение

5.1 Свежие и отработанные нефтепродукты, биодизельное топливо и смеси биодизельного топлива могут содержать кислотные компоненты в виде присадок или продуктов разложения (например, продуктов окисления), образовавшихся при эксплуатации. Количества этих веществ определяют титрованием щелочами.

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM, gost.e-ecolog.ru ужбе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

Кислотное число является показателем количества кислотных компонентов в масле. Кислотное число используют для контроля качества при изготовлении смазочного масла, а также при эксплуатации. Предельные отклонения значения кислотного числа устанавливают эмпирически.

5.2 Метод не применяют для прогнозирования коррозионной активности масла или биодизельного топлива и смесей биодизельного топлива при эксплуатации, поскольку значение кислотного числа зависит от разных продуктов окисления, а органические кислоты обладают разными коррозионными свойствами. Зависимость коррозии металлов от значения кислотного числа при использовании масел, биодизельного топлива и смесей биодизельного топлива не установлена.

6 Аппаратура

6.1 Аппарат для ручного титрования

6.1.1 Измерительный прибор

Вольтметр или потенциометр чувствительностью ±0,002 В в диапазоне не менее ±0,5 В, обеспечивающий измерение с точностью ±0,005 В при использовании электродов, указанных в 6.1.2 и 6.1.3, и сопротивлении между ними в диапазоне от 0,2 до 20,0 МОм. Измерительный прибор должен быть заземлен для защиты открытой поверхности стеклянного электрода, провода стеклянного электрода, титровального стенда от посторонних электрических полей, которые могут повлиять на показания измерительного прибора в рабочем диапазоне.

Примечание 4 — Допускается использовать аппарат с электронным вольтметром с непрерывным снятием показаний, предназначенный для работы с силой тока на входе не менее $5 \cdot 10^{-12}$ А, при этом система электродов с сопротивлением 1000 МОм должна быть соединена параллельно с зажимами измерительного прибора, соединенного зажимом с заземленным металлическим экраном, исключающим влияние внешнего электростатического поля аналогично экранированному проводу стеклянного электрода.

6.1.2 Измерительный pH электрод, пригодный для титрования в неводной среде.

6.1.3 Электрод сравнения

Хлорсеребряный электрод сравнения (Ag/AgCl), заполненный раствором электролита LiCl 1М—3М в этаноле.

6.1.3.1 Комбинированные электроды

Комбинированный электрод представляет собой хлорсеребряный электрод сравнения (Ag/AgCl), встроенный в измерительный электрод, что удобно при работе с электродом и обслуживании только одного электрода. Электрод сравнения имеет муфтовое соединение и заполнен инертным спиртовым раствором электролита, например 1М—3М раствор LiCl в этаноле. Комбинированные электроды имеют лучшую или такую же чувствительность, как система двух электродов. Для удобного ополаскивания и добавления электролита муфта электродов должна быть съемной.

Примечание 5 — Для повышения стабильности определения в некоторых системах можно использовать третий платиновый электрод.

6.1.4 Механическая мешалка пропеллерного типа с регулируемой скоростью перемешивания. Скорость вращения мешалки должна обеспечивать энергичное перемешивание без выплескивания и аэрации раствора. Можно использовать пропеллер с радиусом лопастей 6 мм, установленных под углом от 30° до 45°, а также магнитную мешалку.

6.1.4.1 При использовании электрической мешалки она должна быть изолирована и заземлена, чтобы при включении и выключении мотора не возникало постоянных изменений в показаниях измерительного прибора в процессе титрования.

6.1.5 Бюретка вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,05 $см^3$, калиброванная с точностью ±0,02 $см^3$. Бюретка должна иметь запорный кран и наконечник, расположенный на 100—130 мм ниже крана, обеспечивающий поступление титрующего раствора непосредственно в сосуд для титрования, не подвергая воздействию окружающего воздуха или паров. Бюретка для КОН должна иметь защитную трубку, содержащую натронную известь или другое вещество, поглощающее CO_2.

6.1.6 Стакан для титрования вместимостью 250 $см^3$ из боросиликатного стекла или другого подходящего материала.

6.1.7 Стенд для титрования, обеспечивающий поддержание электродов, мешалки и бюретки.

Примечание 6 — Целесообразно использовать устройство, позволяющее удалять стакан, не нарушая положения электродов и мешалки.

6.2 Аппарат для автоматического титрования

6.2.1 Система автоматического титрования должна обеспечивать проведение испытаний, предусмотренных настоящим методом, и соответствовать эксплуатационным и техническим характеристикам, указанным в 6.1.

6.2.2 Следует использовать динамический режим добавления титрующего раствора. При титровании скорость и объем подачи титрующего раствора должны изменяться в зависимости от скорости изменения титруемой системы. Максимальный рекомендуемый объем добавляемого титрующего раствора должен быть не более 0,5 $см^3$ и не менее 0,05 $см^3$.

6.2.3 Мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$ или дозирующее устройство, обеспечивающее подачу (50,0 ± 0,5) $см^3$ титрующего раствора.

6.2.4 Пипетка класса А вместимостью 2,0 $см^3$.

6.2.5 Стаканы для титрования из боросиликатного стекла или другого пригодного материала вместимостью 250, 125 $см^3$ или другой подходящей вместимости.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Применяют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[1)]. Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что они имеют достаточную степень чистоты и их использование не снижает прецизионность метода.

7.1.1 Можно использовать готовые растворы, имеющиеся в продаже, вместо приготовленных в лаборатории, при условии, что эти растворы сертифицированы как эквивалентные.

7.1.2 Можно готовить другие объемы растворов при условии, что концентрация конечного раствора будет равноценна необходимой.

7.2 Чистота воды

Если нет других указаний, используют дистиллированную воду или воду типов I, II или III по ASTM D 1193.

7.3 Первичный стандарт

При стандартизации титрованных растворов используют образцы первичных стандартов, имеющихся в продаже, или образцы, приготовленные в лаборатории.

7.4 Этанол

(**Предупреждение** — Воспламеняемый и токсичный, особенно денатурированный).

7.5 Хлорид лития LiCl

7.6 Электролит хлорида лития

Готовят раствор хлорида лития (LiCl) в этаноле концентрацией от 1 М до 3 М.

7.7 Гидроксид калия

(**Предупреждение** — Вызывает сильные ожоги).

7.8 2-Пропанол обезвоженный (содержащий не более 0,1 % воды)

(**Предупреждение** — Воспламеняем). При отсутствии достаточно сухого реактива его сушат, перегоняя в колонке с большим количеством тарелок, отбрасывают первые 5 % дистиллята и используют оставшиеся 95 %. Для осушение также можно использовать молекулярные сита Линде типа 4А (Linde Type 4A), пропуская растворитель снизу вверх через колонку, заполненную молекулярными ситами при кратности 1:10 (1 часть молекулярных сит и 10 частей растворителя).

Примечание 7 — Отмечено, что предварительно не стабилизированный (ингибированный) 2-пропанол может содержать пероксиды. Если при хранении сосуд или другое оборудование, например раздаточная склянка, почти или полностью осушены, присутствие пероксидов может привести к взрыву.

[1)] Химические реактивы, спецификации Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия. Предложения по испытаниям реактивов, не включенных в перечень Американского химического общества, см. в ежегодных стандартах для лабораторных реактивов, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., и в Фармакопее США и Национальном формуляре, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

7.9 Водные буферные растворы pH 4, pH 7 и pH 11, имеющиеся в продаже

Учитывая нестабильность водных буферных растворов, и при выявлении загрязнения их периодически меняют. Сведения о стабильности растворов предоставляет изготовитель.

8 Система электродов

8.1 Подготовка электродов

8.1.1 Если применяемый для титрования электрод сравнения Ag/AgCl содержит электролит, отличающийся от электролита LiCl концентрацией 1 М—3 М в этаноле, электролит заменяют. Сливают электролит из электрода, смывают соль (при наличии) водой и ополаскивают этанолом. Несколько раз ополаскивают раствором электролита LiCl, заменяют муфту и заполняют электрод электролитом LiCl до заливочного отверстия. При повторной установке муфты обеспечивают свободное протекание электролита в систему. Таким же способом готовят комбинированный электрод. Электролит из комбинированного электрода можно удалять вакуумным отсасыванием.

8.2 Испытание электродов

Систему измерительный прибор—электрод испытывают при первом использовании, при установке новых электродов, затем — периодически. Электроды ополаскивают растворителем, затем водой. Погружают их в водный буферный раствор pH 4. После перемешивания в течение 1 мин регистрируют значение в милливольтах. Вынимают электроды и ополаскивают водой. Погружают электроды в водный буферный раствор pH 7. После перемешивания в течение 1 мин регистрируют значение в милливольтах. Рассчитывают разность потенциалов при указанных pH. Систему измерительный прибор — электрод считают пригодной для применения, если разность потенциалов не менее 162 мВ (при температуре 20 °С—25 °С). При разности потенциалов менее 162 мВ поднимают муфту электрода и обеспечивают течение электролита. Повторяют измерения. Если при этом разность менее 162 мВ, очищают электроды или заменяют новыми.

8.2.1 Если измерительный электрод и электрод сравнения разъединены, рассматривают пару электродов как один элемент. При замене одного из электродов пару считают другой и проводят повторное испытание.

8.3 Обслуживание и хранение электродов

Для получения воспроизводимых значений потенциалов электроды следует периодически проверять, тщательно очищать, беречь стеклянные притертые соединения от загрязнений. Выбирают конечные точки по произвольно установленным напряжениям гальванического элемента, т. к. выбор конечных точек по точкам перегиба на графике титрования имеет второстепенное значение.

Примечание 8 — Допустимая процедура проверки рабочих характеристик электрода приведена в приложении Х1.

8.3.1 Периодичность очистки зависит от применяемого стеклянного электрода и типа анализируемых образцов. При непрерывном использовании его очищают не реже одного раза в неделю погружением в сильно окисляющий очищающий раствор, не содержащий хрома. Очищают новый электрод при установке и периодически — при использовании. Электролит из электрода сравнения сливают не реже одного раза в неделю и заполняют свежим электролитом LiCl до заливочного отверстия. В заполненном электроде не должно быть пузырьков воздуха. При наличии пузырьков воздуха электрод размещают вертикально и, осторожно постукивая, удаляют пузырьки воздуха. Уровень электролита в электроде сравнения должен быть выше уровня жидкости в стакане или сосуде для титрования.

8.3.2 Перед каждым титрованием подготовленные электроды выдерживают в воде с pH 4,5—5,5 не менее 5 мин. Перед использованием электроды промывают 2-пропанолом, затем растворителем для титрования.

8.3.3 При хранении нижнюю половину электрода погружают в электролит LiCl. При использовании стеклянный электрод хранят в воде, подкисленной HCl до pH 4,5—5,5. Между титрованиями не следует на длительное время оставлять электрод погруженным в растворитель для титрования. Следует осторожно обращаться с электродами.

8.3.3.1 Срок службы электрода

В зависимости от интенсивности использования, срок службы электрода составляет 3—6 мес. Срок годности электродов ограничен, и перед использованием их следует проверить по 8.2.

9 Стандартизация аппаратуры

9.1 Определение показаний измерительного прибора для водных буферных растворов

Если на графике титрования не получены четкие точки перегиба, для обеспечения сравнимого выбора конечной точки ежедневно определяют показания измерительного прибора для каждой пары электродов титрованием кислотных и щелочных водных буферных растворов.

Примечание 9 — Отклик разных стеклянных электродов на активность ионов водорода не одинаков. Следовательно, для каждой системы электродов необходимо регулярно устанавливать значения показаний измерительного прибора, соответствующие выбранным буферным растворам, для отображения кислой и основной конечных точек.

9.2 Погружают электроды приблизительно на 5 мин в перемешиваемые водные буферные растворы pH 4 и pH 11, поддерживая температуру буферного раствора в пределах 2 °С от температуры проведения титрование. Снимают показание измерительного прибора для каждого буферного раствора. Полученные показания используют в качестве конечных точек для графиков титрования, не имеющих четких точек перегиба.

10 Подготовка образца отработанного масла

10.1 Необходимо строго соблюдать процедуру отбора проб, т. к. присутствующий в отработанном масле осадок может быть кислым или щелочным или абсорбировать кислые или щелочные вещества из образца. Получение непредставительной пробы является причиной серьезных ошибок.

10.1.1 Пробы отбирают по ASTM D 4057 (ручной отбор проб) или ASTM D 4177 (автоматический отбор проб).

10.1.2 При отборе проб отработанных смазочных материалов следят за тем, чтобы проба была представительной для всей системы и не содержала посторонних включений.

Примечание 10 — Испытание отобранной пробы отработанного масла из смазочной системы следует проводить по возможности быстро, т. к. его свойства при хранении значительно меняются; регистрируют дату отбора проб и дату проведения испытания.

10.2 Пробу отработанного масла нагревают при перемешивании (см. примечание 11) в исходном контейнере при температуре (60 ± 5) °С до равномерного распределения осадка в пробе масла. Если исходный контейнер изготовлен из жести или стекла и заполнен более чем на 3/4, переносят весь образец в чистую стеклянную бутылку вместимостью не менее чем на 1/3 более объема образца. Для перемещения всех следов осадка из исходного контейнера в бутылку энергично взбалтывают порции образца в исходном контейнере.

Примечание 11 — Если образцы не содержат осадка, указанную процедуру нагревания можно исключить.

10.3 После полного суспендирования осадка пробу или ее аликвоту фильтруют через сито с размером ячеек 100 меш для удаления механических примесей.

Примечание 12 — Если образцы не содержат осадка, процедуру фильтрования можно исключить.

Метод А

11 Реактивы

11.1 Используют реактивы, приведенные в разделе 7.

11.2 Соляная кислота (HCl) относительной плотностью 1,19

Предупреждение — Коррозионно активна, вызывает ожоги.

11.3 Толуол

Предупреждение — Воспламеняем.

11.4 Раствор соляной кислоты стандартный спиртовой (0,1 моль/дм^3)

Предупреждение — см. 11.2 и 7.8.

Смешивают 9 см^3 соляной кислоты (11.2) с 1 дм^3 обезвоженного 2-пропанола. Периодически проверяют титр раствора соляной кислоты для обнаружения изменений концентрации титра на 0,0005 моль/дм^3 потенциометрическим титрованием 8 см^3 (точно измеренных) спиртового раствора КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3, растворенного в 125 см^3 воды, не содержащей CO_2.

11.5 Раствор гидроксида калия стандартный спиртовой (0,1 моль/дм^3)

Предупреждение — См. 7.7 и 7.8.

Добавляют 6 г гидроксида калия (КОН) приблизительно к 1 дм^3 2-пропанола. Для полного растворения аккуратно кипятят раствор 10 мин. Выдерживают полученный раствор в течение двух дней, затем фильтруют жидкость через воронку из мелкозернистого спеченного стекла. Хранят раствор в химически стойкой склянке. Раствор в бюретке должен быть защищен от атмосферной двуокиси углерода (CO_2) предохранительной трубкой, содержащей натронную известь или неволокнистые абсорбенты из силикатов кристаллической соды. Раствор не должен контактировать с корковой пробкой, резиной или омыляемой смазкой запорного крана. Периодически проверяют титр раствора для обнаружения изменений его концентрации на 0,0005 моль/дм^3 потенциометрическим титрованием взвешенного гидрофталата калия, растворенного в воде, не содержащей CO_2.

11.6 Растворитель для титрования

Добавляют (5,0 ± 0,2) см^3 воды к (495 ± 5) см^3 2-пропанола, хорошо перемешивают и приливают (500 ±5) см^3 толуола.

Предупреждение — Воспламеняем.

Растворитель для титрования готовят в больших объемах и ежедневно перед применением проводят холостое титрование.

11.7 Хлороформ

Предупреждение — Воспламеняем. Опасное вещество.

12 Определение кислотного числа и кислотного числа сильных кислот

12.1 В стакан для титрования или соответствующий сосуд для титрования вместимостью 250 см^3 помещают образец массой согласно таблице 1 (примечание 13) и добавляют 125 см^3 растворителя для титрования (примечание 14). Готовят электроды, как указано в 8.2. Стакан или сосуд для титрования устанавливают на титровальный стенд, регулируют положение электродов, чтобы они были погружены в испытуемый раствор приблизительно наполовину. При определении раствор энергично перемешивают без разбрызгивания и вовлечения в него воздуха.

Таблица 1 — Рекомендуемая масса образца для испытания

Кислотное число, мг КОН/дм^3	Масса образца для испытания г	Точность взвешивания, г
От 0,05 до 1,0 включ.	20,0 ± 2,0	0,10
Св. 1,0 до 5,0 включ.	5,0 ± 0,5	0,02
» 5 » 20 »	1,0 ± 0,1	0,005
» 20 » 100 »	0,25 ± 0,02	0,001
» 100 » 260 »	0,10 ± 0,01	0,0005

Примечание 13 — Допускается испытывать образец меньшей массы при подозрении, что рекомендуемая масса образца может загрязнить электроды. Результаты, полученные с использованием образца меньшей массы, могут быть неэквивалентны результатам, полученным на образце рекомендуемой массы. Прецизионность не включают результаты, полученные на образцах меньшей массы.

Примечание 14 — Растворитель для титрования, содержащий хлороформ.

Предупреждение — При проглатывании возможет летальный исход. Вреден при вдыхании, при сгорании может образовывать токсичные пары.

Вместо толуола для полного растворения тяжелых осадков асфальтовые веществ можно использовать хлороформ. Результаты, полученные с использованием хлороформа, могут быть неэквивалентны результатам, полученным с использованием толуола. Прецизионность не включают результаты, полученные с использованием хлороформа.

12.2 Подходящую бюретку заполняют спиртовым раствором КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3 и устанавливают на титровальный стенд так, чтобы кончик бюретки был погружен приблизительно на 25 мм в жидкость в сосуде для титрования. Регистрируют начальный объем раствора в бюретке и показание измерительного прибора (потенциал ячейки).

12.3 Ручное титрование

12.3.1 Добавляют подходящие небольшие порции спиртового раствора КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3, после установления постоянного потенциала записывают объем добавленного раствора из бюретки и показание измерительного прибора.

12.3.2 В начале титрования и в любых областях (перегибах) кривой, где 0,1 см^3 спиртового раствора КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3 вызывает устойчивое общее изменение потенциала ячейки более 30 мВ, добавляют раствор КОН порциями по 0,05 см^3.

12.3.3 На промежуточных (пологих) участках, где добавление 0,1 см^3 спиртового раствора КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3 вызывает изменение менее 30 мВ, добавляют раствор КОН увеличенными порциями, достаточными для общего изменения потенциала приблизительно не более 30 мВ.

12.3.4 Титруют до изменения потенциала менее чем на 5 мВ при добавлении 0,1 см^3 КОН, пока показания измерительного прибора не подтвердят, что раствор является более щелочным, чем щелочной водный буферный раствор.

12.3.5 Удаляют раствор для титрования, промывают электроды и кончик бюретки растворителем для титрования, затем 2-пропанолом и водой. Перед следующим титрованием для восстановления слоя водного геля стеклянного электрода погружают электроды в воду не менее чем на 5 мин. Затем ополаскивают электроды 2-пропанолом, потом растворителем для проведения следующего титрования. При обнаружении загрязнения электродов их очищают по 8.1. Электроды хранят в соответствии с 8.3.3.

12.4 Метод автоматического титрования

12.4.1 Регулируют прибор в соответствии с инструкциями изготовителя для обеспечения динамического режима добавления титрующего раствора.

12.4.2 Убеждаются, что прибор позволяет определить количество сильной кислоты, когда исходное значение потенциала относительно потенциала кислотного водного буферного раствора в милливольтах указывает на присутствие таких кислот в испытуемом образце. Регистрируют объем раствора КОН, добавленного для достижения значения потенциала для водного буферного раствора (в милливольтах) pH 4. Значение этого объема используют при расчете кислотного числа сильных кислот. Переходят к автоматическому титрованию и регистрируют потенциометрические кривые или производные кривые (при наличии).

12.4.3 Титруют спиртовым раствором КОН концентрацией 0,1 моль/дм^3. Аппарат должен быть отрегулирован или запрограммирован так, чтобы при достижении точки перегиба, пригодной для применения в расчете, скорость добавления титрующего раствора и его объем соответствовали изменению наклона кривой титрования. Титрующий раствор должен добавляться порциями соответствующего объема, чтобы достичь разности потенциалов от 5 до 15 мВ на порцию. Следующую порцию добавляют, если за 10 с сигнал изменяется не более чем на 10 мВ. Максимальное время между добавлениями порций титрующего раствора не должно превышать 60 с.

12.4.4 Титрование заканчивают, когда потенциал, показываемый аппаратом, будет больше потенциала буферного раствора pH 11 на 200 мВ. Конечная точка титрования считается достигнутой, если первая производная кривой титрования создает максимум, который значительно выше помех от статического электричества (13.1.1).

12.4.5 Электроды очищают от осадка предыдущего образца промыванием и повторной гидратацией. После титрования электроды и кончик бюретки промывают растворителем для титрования, затем 2-пропанолом и завершают промывание водой. Электроды погружают не менее чем на 3—5 мин в воду pH 4,5—5,5 для восстановления слоя водного геля стеклянного электрода. Перед испытанием следующего образца электроды ополаскивают 2-пропанолом для удаления воды. Если после промывки растворителем для титрования остается осадок образца, можно использовать для промывки другой растворитель такой, как толуол, ксилол, гептан или хлороформ. Промывка более эффективна при сильном перемешивании растворителя в стакане. При применении автоматического оборудования электроды можно очистить, используя растворитель для титрования или толуол, ксилол, гептан или хлороформ при перемешивании в течение 45 с, затем для удаления растворителя используют 2-пропанол, после чего помещают на 3—5 мин в воду pH 4,5—5,5 для повторной гидратации. Перед испытанием следующего образца электроды опускают в 2-пропанол. Для небольшой серии образцов можно использовать

одни и те же стаканы с растворителями для очистки и водой. Стаканы с растворителями для очистки и водой периодически меняют для исключения загрязнения. Пользователю следует убедиться, что электрод очищен и гидратирован. При загрязнении электродов следуют процедуре по 8.1. Электроды хранят в соответствии с требованиями 8.3.3.

Примечание 15 — Если предполагают, что кислотные числа не превышают 0,1, лучшую прецизионность можно получить при модификации метода, например заменяют 0,01М или 0,05М спиртовой раствор КОН; используют массу образца более 20 г или, если используют ручное титрование, переключают с ручной бюретки (т. е. градуированную делениями по 0,05 $см^3$) на автоматическую бюретку, которая может подавать раствор КОН порциями меньшего объема.

12.5 Холостое титрование

12.5.1 Для каждой партии образцов и каждого вновь приготовленного растворителя для титрования выполняют контрольное титрование 125 $см^3$ растворителя. При ручном титровании спиртовой раствор КОН концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ добавляют порциями от 0,01 до 0,05 $см^3$, ожидая достижения постоянного потенциала измерительного прибора после каждой добавки. Регистрируют значение показания измерительного прибора, если оно остается постоянным при добавлении последующей порции титрующего раствора. При автоматическом титровании используют способ титрования аналогичный определению кислотности образца, добавляя титрующий раствор порциями менее 0,01—0,05 $см^3$. Периодичность проведения холостого титрования зависит от количества испытанных образцов.

12.5.2 Если определяют кислотное число сильных кислот в присутствии сильной кислоты, проводят по процедуре 12.5.1 холостое титрование 125 $см^3$ растворителя для титрования, добавляя спиртовой раствор HCl концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ порциями 0,01—0,05 $см^3$.

13 Обработка результатов

13.1 Ручное титрование

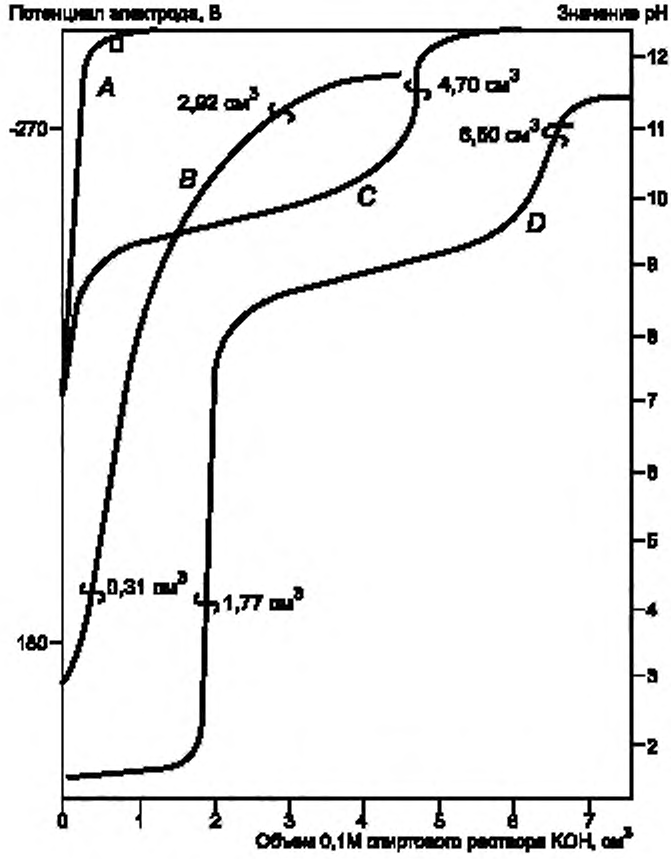
Строят график зависимости показаний измерительного прибора при титрования от объема добавляемого спиртового раствора КОН концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (рисунок 1). Конечной точкой считают четко определяемую точку перегиба (см. примечание 16), которая находится ближе всего к разности потенциалов измерительного прибора, полученной для кислотных и щелочных водных буферных растворов. Если перегибы определяются плохо или отсутствуют (рисунок 1, кривая В), конечную точку отмечают по показанию измерительного прибора, соответствующему показанию водного буферного раствора.

Примечание 16 — За точку перегиба обычно принимают только одну точку, когда последовательное добавление нескольких порций по 0,05 $см^3$ титрующего раствора вызывает изменение потенциала не менее чем на 15 мВ или на 30 % более тех, которые наблюдались при предыдущем или последующем добавлениях титрующего раствора порциями того же объема. Обычно точки перегиба можно различить только при добавлении порций титрующего раствора равного объема.

13.1.1 Некоторые присадки могут создавать точку перегиба после конечной точки буферного раствора. При вычислениях для присадок используют последнюю точку перегиба. При использовании автоматического титратора для обнаружения конечной точки титрования может потребоваться изменение параметров прибора.

13.1.2 При определении кислотных чисел отработанных масел в качестве конечной точки титрования отмечают точку на кривой, соответствующую показанию измерительного прибора для водного буферного щелочного раствора pH 11, и показание измерительного прибора для водного кислотного раствора pH 4 при определении кислотного числа сильных кислот.

Примечание 17 — При определении кислотного числа свежих масел, концентратов присадок и отработанных масел были получены четкие точки перегиба для свежих масел, концентратов присадок и отсутствие или нечеткие точки перегиба для отработанных масел.



Кривая *A* — холостое титрование с 125 см^3 растворителя для титрования.

Кривая *B* — 10,00 г отработанного моторного масла и 125 см^3 растворителя для титрования. Конечные точки титрования выбирают по показаниям измерительного прибора, полученным на двух водных буферных растворах, т. к. четких точек перегиба не наблюдается.

Кривая *C* — 10,00 г масла, содержащего слабую кислоту, и 125 см^3 растворителя для титрования. Конечную точку титрования выбирают на максимально вертикальном участке перегиба.

Кривая *D* — 10,00 г масла, содержащего слабые и сильные кислоты и 125 см^3 растворителя для титрования. Две конечные точки титрования выбирают на максимально вертикальных участках перегиба

Рисунок 1 — Примеры кривых титрования

13.2 Автоматическое титрование

Конечные точки на кривых титрования, полученные по 12.4, отмечают так же, как и при ручном титровании.

13.3 Вычисления

Для ручного и автоматического титрования можно использовать формулы (1) и(2).

13.3.1 Кислотное число и кислотное число сильных кислот, мг КОН/г, вычисляют по формуле

$$\text{Кислотное число} = \frac{(A-B)\ M\ 56{,}1}{W}; \quad (1)$$

$$\text{Кислотное число сильных кислот} = \frac{(CM-Dm)\ M\ 56{,}1}{W}, \quad (2)$$

где A — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки титрования, т. е. точки перегиба на кривой, ближайшей к показанию измерительного прибора, соответствующего водному буферному раствору pH 11, или для плохо определяемой точки, или ее отсутствия до показания измерительного прибора, соответствующего водному буферному раствору pH 11, $см^3$. Для присадок A — объем спиртового раствора КОН в последней точке перегиба, $см^3$;

B — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на холостое титрование, $см^3$;

M — концентрация спиртового раствора КОН, $моль/дм^3$;

W — масса образца, г;

C — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки, соответствующей водному буферному раствору pH 4, $см^3$;

D — объем спиртового раствора HCl, израсходованный при холостом титровании до конечной точки, соответствующей C, $см^3$;

m — концентрация спиртового раствора HCl, $моль/дм^3$.

14 Контроль качества (QC)

14.1 Подтверждают характеристики процедуры испытания, анализируя по возможности представительный образец для контроля качества (QC).

Примечание 18 — Поскольку известно, что свойства отработанных масел, в частности отработанных моторных масел, при хранении изменяются, для этих целей образцы таких масел непригодны.

14.2 Перед проведением измерения пользователю метода необходимо определить среднее значение и контрольные пределы QC[1)] для образца.

14.3 При статистическом контроле процесса испытания регистрируют результаты QC и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры[1)]. Исследуют причины появления любых выпадающих данных. По результатам исследования возможна повторная калибровка прибора.

14.4 При отсутствии конкретных требований, приведенных в стандарте на метод испытания, периодичность проведения QC определяется значимостью проводимого измерения, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно периодичность проведения QC увеличивают при ежедневном анализе большого количества образцов. Если установлено, что испытание находится под статистическим контролем, допускается сократить периодичность определения QC. Прецизионность результатов QC следует периодически проверять по прецизионности, указанной в разделе 16, для обеспечения качества результатов.

14.5 Рекомендуют по возможности выбирать контрольный образец, представительный по отношению к обычно анализируемым пробам. Образцы для QC должны быть в достаточном количестве и при хранении сохранять однородность и стабильность в течение всего периода проведения испытаний, т. к. щелочное число может изменяться при хранении образца QC при возникновении неконтролируемой ситуации, нестабильность образца QC может быть источником ошибок.

15 Оформление результатов испытания

15.1 Используют два разных способа определения конечных точек титрования и при записи результатов испытания указывают тип конечной точки: точку перегиба или конечную точку титрования буферного раствора. Записывают используемую массу образца, если она отличается от рекомендуемой. Также указывают об использовании хлороформа в качестве растворителя. Результаты определения кислотного числа или кислотного числа сильных кислот указывают следующим образом:

кислотное число (обозначение настоящего стандарта, метод А) = значение,

кислотное число сильных кислот (обозначение настоящего стандарта, метод А) = значение.

15.2 Для образцов отработанных масел записывают также дату проведения испытания и дату отбора пробы, если известны (10.2).

[1)] ASTM MNL 7, Руководство по представлению данных анализа (Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis) Chart, 6th edition, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

16 Прецизионность и смещение

16.1 Кислотное число

16.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$\text{Свежие масла} = 0{,}044\ (X + 1); \quad (3)$$

$$\text{Конечная точка буферного раствора для отработанных масел} = 0{,}117X, \quad (4)$$

где X — среднеарифметическое значение результатов двух определений.

16.1.2 Воспроизводимость *R*

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

$$\text{Свежие масла} = 0{,}141(X + 1); \quad (5)$$

$$\text{Конечная точка буферного раствора для отработанных масел} = 0{,}44X, \quad (6)$$

где X — среднеарифметическое значение результатов двух определений.

16.2 Кислотное число для сильных кислот

16.2.1 Данные прецизионности для кислотного числа сильных кислот не определены ввиду редкого его обнаружения (появления) при анализе образцов.

16.3 Смещение

Процедуры в настоящем методе испытания не имеют смещения, поскольку значения кислотного числа можно определить только в терминах настоящего метода испытаний.

Метод В

17 Реактивы

17.1 Используют реактивы, приведенные в разделе 7.

17.2 Раствор гидроксида калия стандартный спиртовой (0,01 моль/дм^3)

Предупреждение — см. 7.7 и 7.8.

Добавляют к приблизительно 1 дм^3 2-пропанола 0,56 г гидроксида калия (КОН) или взвешивают (1,122 ± 0,020) г 50 %-ного раствора КОН и добавляют в 1 дм^3 2-пропанола. Осторожно кипятят в течение 10 мин для полного растворения. Выдерживают раствор защищенным от двуокиси углерода (CO_2) в течение двух дней, затем отстоявшуюся жидкость фильтруют через воронку из мелкозернистого спеченного стекла. Хранят раствор в химически стойкой склянке. Раствор дозируют, используя предохранительную трубку, содержащую натронную известь или содовые неволокнистые силикатные абсорбенты для защиты от атмосферного диоксида углерода (CO_2); раствор не должен контактировать с корковой пробкой, резиной или омыляемой смазкой запорного крана. Периодически стандартизуют водным раствором гидрофталата калия (не содержащим CO_2) для определения изменения концентрации 0,0005 моль/дм^3 потенциометрическим титрованием.

17.3 Гидрофталат калия ($KHC_8H_4O_4$) высушенный, первичный стандарт

Помещают в склянку для взвешивания 10—20 г первичного стандарта гидрофталата калия с размером частиц 100 меш и сушат 2 ч при температуре 120 °С. Затем склянку для взвешивания плотно закрывают и охлаждают в эксикаторе.

17.4 Раствор гидрофталата калия ($KHC_8H_4O_4$) (0,01 моль/дм^3)

Для стандарта, приготовленного по объему, в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают приблизительно 1,0000 г первичного стандарта высушенного гидрофталата калия ($KHC_8H_4O_4$), взвешенного с точностью ±0,0001 г, доводят до метки дистиллированной водой типа I или типа II. Можно приготовить стандарт по массе. Для этого взвешивают $KHC_8H_4O_4$ с точностью ±0,0001 г, записывают общую массу воды и $KHC_8H_4O_4$ с точностью ±0,01 г и вычисляют концентрацию раствора, мг $KHC_8H_4O_4$/г раствора. Тщательно перемешивают раствор.

18 Проведение испытания

18.1 Стандартизация раствора для титрования (0,01М спиртового раствора КОН)

18.1.1 В химический стакан вместимостью приблизительно 125 см^3 помещают 2,0000 г раствора $KHC_8H_4O_4$, взвешенного с точностью 0,0001 г (при использовании стандарта по массе), или помещают в стакан приблизительно 50 см^3 воды, не содержащей CO_2, и вводят пипеткой 2 см^3 раствора $KHC_8H_4O_4$ (при использовании стандарта по объему). Титрованием определяют титр 0,01М раствора КОН. На вышеуказанный объем раствора $KHC_8H_4O_4$ может быть использовано приблизительно 2 см^3 0,01М раствора КОН.

18.1.2 Для стандартизации раствора для титрования готовят дополнительно два раствора $KHC_8H_4O_4$ по 18.1.

18.1.3 Вычисляют среднеарифметическое значение концентрации раствора КОН, моль/дм^3, по результатам трех испытаний. Среднеарифметическое значение определения концентрации раствора для титрования, моль/дм^3, должно совпадать с точкой перегиба на графике с точностью до ±0,0005М.

18.2 Проведение холостого титрования

Регулируют аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя для обеспечения динамического режима титрования. Добавляют титрующий раствор порциями объемом не менее 0,2 см^3. Отмеряют мерным цилиндром точно 50 см^3 2-пропанола с использованием пипетки или автоматического раздаточного устройства, обеспечивающего подачу (50,0 ± 0,5) см^3 в химический стакан вместимостью приблизительно 125 см^3. Перемешивают и титруют раствор, регистрируют с точностью до ±0,01 см^3 объем КОН, используемый для титрования до точки перегиба.

18.3 Проведение испытания

18.3.1 Регулируют аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя для обеспечения динамического режима титрования.

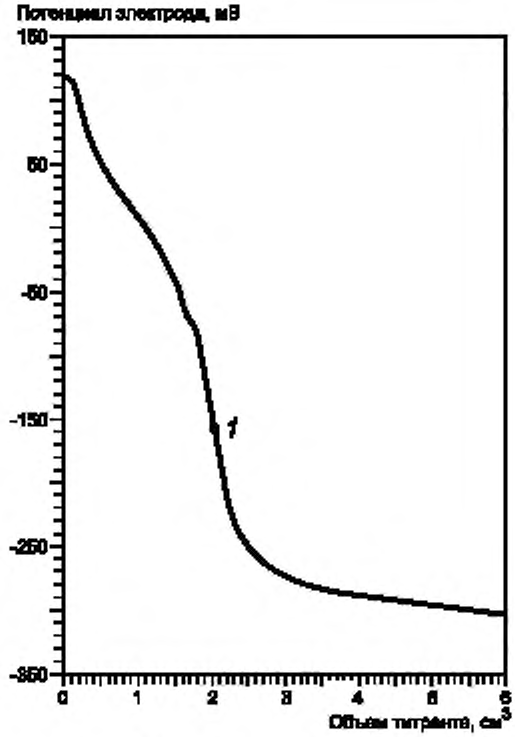
18.3.2 Взвешивают на аналитических весах 5,0000 г биодизельного топлива и помещают в химический стакан вместимостью приблизительно 125 см^3 и регистрируют массу с точностью до 0,0001 г. В химический стакан пипеткой или с помощью автоматического раздаточного устройства переносят (50,0 ± 0,5) см^3 изопропилового спирта. Готовят электроды, как указано в 8.1. Стакан или сосуд для титрования устанавливают на стенде для титрования так, чтобы электроды были погружены в раствор приблизительно наполовину. Включают мешалку и энергично перемешивают в течение определения без разбрызгивания и вовлечения в раствор воздуха.

Примечание 19 — При проведении холостого титрования и испытании образцов для получения достоверных результатов важно использовать один и тот же объем растворителя для титрования с точностью ±0,5 см^3.

18.3.3 Заполняют подходящую бюретку спиртовым раствором КОН концентрацией 0,01 моль/дм^3 и устанавливают на стенд для титрования так, чтобы кончик был погружен на 25 мм в жидкость в сосуде для титрования, затем титруют.

18.3.4 После завершения титрования электроды и кончик бюретки ополаскивают 2-пропанолом, затем водой. Погружают электроды в воду не менее чем на 2 мин перед началом следующего титрования для восстановления слоя водного геля стеклянного электрода. Перед испытанием следующего образца электроды ополаскивают 2-пропанолом. При обнаружении загрязнения электродов выполняют процедуры по 8.3. Хранят электроды по 8.3.3.

18.3.5 При титровании биодизельного топлива часто выявляются многократные точки перегиба, обусловленные наличием органических кислот, образовавшихся при окислении после его длительного хранения. Для вычисления общей кислотности определяют объем титрующего раствора до последней хорошо определяемой конечной точки титрования. Примерный график титрования образца биодизельного топлива приведен на рисунке 2.



1 — конечная точка титрования

Рисунок 2 — Пример графика титрования образца биодизельного топлива

19 Обработка результатов

19.1 Вычисление концентрации раствора КОН, моль/дм^3

19.1.1 Концентрацию раствора КОН, моль/дм^3, по объемной концентрации раствора $KHC_8H_4O_4$, моль/дм^3, вычисляют по следующим формулам

$$\text{Раствор } KHC_8H_4O_4 = \frac{\text{масса } KHC_8H_4O_4,\ \text{г}}{204{,}23 \cdot (\text{общий объем раствора } KHC_8H_4O_4,\ \text{дм}^3)}; \quad (7)$$

$$\text{Раствор KOH} = \frac{2{,}00\ (\text{концентрация раствора } KHC_8H_4O_4,\ \text{моль/дм}^3)}{\text{объем раствора KOH, см}^3}. \quad (8)$$

19.1.2 Концентрацию раствора КОН, моль/дм^3, по массовой концентрации раствора $KHC_8H_4O_4$ вычисляют по следующим формулам:

$$\text{Раствор } KHC_8H_4O_4,\ \text{мг/г} = \frac{(\text{масса } KHC_8H_4O_4,\ \text{г}) \cdot 1000}{204{,}23 \cdot (\text{общая масса раствора } KHC_8H_4O_4,\ \text{г})}; \quad (9)$$

$$\text{Раствор KOH, моль/дм}^3 = \frac{(\text{масса раствора } KHC_8H_4O_4,\ \text{г}) \cdot (\text{концентрация раствора } KHC_8H_4O_4,\ \text{мг/г})}{\text{объем раствора KOH, см}^3} \quad (10)$$

Примечание 20 — Для определения кислотного числа используют среднеарифметическое значение трех определений (моль/дм^3). Среднеарифметическое значение должно совпадать с точкой перегиба на кривой с точностью до ±0,0005М.

19.2 Кислотное число, мг КОН/г, вычисляют по формуле

$$\text{Кислотное число} = \frac{(A-B)M56{,}1}{W}, \qquad (11)$$

где A — объем спиртового раствора КОН, использованный для титрования образца до последней конечной точки перегиба, см^3;

B — объем, соответствующий A для холостого титрования, см^3;

M — концентрация спиртового раствора КОН, моль/дм^3;

W — масса образца, г.

20 Контроль качества (QC)

20.1 Подтверждают характеристики процедуры испытания, анализируя по возможности представительный образец для контроля качества (QC).

Примечание 21 — Поскольку известно, что свойства биодизельного топлива при длительном хранении изменяются, такие образцы для контроля непригодны. Допускается в качестве стандарта QC использовать 0,01М раствор кислого фталата. Используемый в качестве стандарта QC раствор $KHC_8H_4O_4$ хорошо показывает необходимость повторной стандартизации титранта 0,01М КОН в изопропаноле. Данные по сроку хранения раствора $KHC_8H_4O_4$ отсутствуют. Также можно применять имеющиеся в продаже стандартные растворы.

20.2 Перед проведением испытания пользователю метода необходимо определить среднее значение и контрольные пределы QC для образца.

20.3 При статистическом контроле процесса испытания регистрируют результаты QC и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры[1)]. Исследуют причины появления любых выпадающих данных. По результатам исследования возможна повторная калибровка прибора.

20.4 При отсутствии конкретных требований, приведенных в стандарте на метод испытания, периодичность проведения QC определяется значимостью проводимого измерения, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно периодичность проведения QC увеличивают при ежедневном анализе большого количества образцов. Если установлено, что испытание находится под статистическим контролем, допускается сократить периодичность определения QC. Прецизионность результатов QC следует периодически проверять по прецизионности, указанной в разделе 16, для обеспечения качества результатов.

20.5 Рекомендуют по возможности выбирать контрольный образец, представительный по отношению к обычно анализируемым пробам. Образцы для QC должны быть в достаточном количестве и при хранении сохранять однородность и стабильность в течение всего периода проведения испытаний.

21 Оформление результатов испытания

21.1 Записывают кислотное число биодизельного топлива и его смесей с точностью до 0,01 мг КОН/г образца (метод В).

22 Прецизионность и отклонение

22.1 Прецизионность настоящего метода испытания основана на результатах межлабораторных испытаний, проведенных в 2009 г. В испытании участвовали 7 лабораторий, результаты 1 лаборатории из-за значительного отклонения были исключены из расчетов прецизионности. Каждая лаборатория предоставила результаты двух параллельных испытаний 11 разных смесей дизельного и биодизельного топлив и холостого титрования. Каждый результат испытания представляет единичное определение или измерение. Для анализа данных исследования использовали D2PP; подробная информация приведена в исследовательском отчете ASTM RR: D02-1727.

22.1.1 Повторяемость *r*

Два результата испытания, полученные в одной лаборатории, считают эквивалентными, если они отличаются не более чем на значение r, где r — расхождение результатов двух испытаний одного и того

[1)] ASTM MNL 7, Руководство по представлению данных анализа (Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis) Chart, 6th edition, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

же материала, полученных одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании в одной и той же лаборатории. Пределы повторяемости приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Кислотное число биодизельного топлива[A)]

Характеристики прецизионности
$r = 0{,}246 \cdot 10^{-01} \cdot X^{0{,}4}$ (мг/кг KOH) $R = 0{,}177 \cdot X^{0{,}4}$ (мг/кг KOH)
[A)] Степень свободы для R менее 30, но более 15. Образцы 4, 5, 6, 9 были исключены, т. к. эти результаты испытаний для них ниже предела количественного определения данного метода.

22.1.2 Воспроизводимость *R*

Два результата испытания считают эквивалентными, если они различаются не более чем на значение R, где R — расхождение результатов двух испытаний одного и того же материала, полученных разными операторами на разном оборудовании в разных лабораториях. Пределы воспроизводимости приведены в таблице 2.

22.1.3 Термины повторяемости и воспроизводимости используются в соответствии с ASTM E 177.

22.1.4 Любое суждение в соответствии с формулировками 22.1.1 и 22.1.2 будет иметь приблизительную 95 %-ную доверительную вероятность.

22.2 Положения прецизионности определены статистическим исследованием 138 результатов испытаний 11 разных смесей нефтепродуктов и холостых титрований, проведенных в 6 лабораториях.

22.3 Смещение

Во время испытания не было принятого эталонного материала, пригодного для определения смещения настоящего метода испытания, поэтому смещение не определено.

Приложение Х1
(справочное)

Проверка работоспособности электрода

Х1.1 Кинетическое испытание электрода определяет его кинетический отклик. Электроды, калиброванные с допустимым наклоном и значениями точек пересечения, могут не иметь отклика, достаточного для титрования. При титровании для электрода важны скорость отклика и последующая стабильность. В настоящем приложении приведено описание ручной проверки, которую выполняют pH-метром или титратором, отрегулированным для непрерывного снятия показаний (мВ).

Х1.2 Цель данной проверки — измерение сигнала электрода водного буферного раствора через 30 и 60 с. Показание электрода стабилизируется менее чем через 30 с и практически не изменяется в интервале от 30 до 60 с. Для данной проверки используют буферные растворы pH 4, pH 7 и pH 11 (при необходимости).

Х1.3 Проведение проверки

Х1.3.1 Устанавливают титратор или pH–метр на непрерывное показание в милливольтах. Перемешивают буферный раствор с такой же скоростью, как при титровании.

Х1.3.2 Выдерживают электрод в дистиллированной или равноценной деионизированной воде 1 мин.

Х1.3.3 Вынимают электрод из воды и помещают в буферный раствор pH 4. Включают секундомер приблизительно в момент касания электродом буфера.

Х1.3.4 Регистрируют потенциал через 30 с. Затем через 30 с снова регистрируют потенциал. Расхождение между двумя потенциалами называют дрейфом.

Х1.3.5 Повторяют процедуру для буферных растворов pH 7 и pH 11.

Х1.4 Вычисляют дрейф для каждого из трех буферных растворов. Отклик электрода можно оценить следующим образом.

Дрейф	Отклик электрода
Менее 1	Отличный
От 1 до 2 включ.	Хороший
От 2 до 3 включ.	Допустимый
От 3 до 4 включ.	Сомнительный
Св. 4	Недопустимый

Х1.5 Расхождение между потенциалами для буферных растворов pH 4 и pH 7 через 60 с должно быть не менее 162 мВ или 54 мВ/pH. Электроды с наклоном менее 54 мВ/pH ненадежны для титрования.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 974	IDT	ГОСТ 32328–2013 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Определение кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором»
ASTM D 1193	—	*
ASTM D 3339	IDT	ГОСТ 32333–2013 «Нефтепродукты. Определение кислотного числа полумикрометодом титрования с цветным индикатором»
ASTM D 4057	—	*
ASTM D 4177	—	*
ASTM E 177	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

УДК 665.7:543.241.5:006.354 МКС 75.080

Ключевые слова: нефтепродукты, смазочные материалы, биодизельное топливо, смесь биодизельного топлива, кислотное число, метод потенциометрического титрования, кислотное число сильной кислоты

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *С.И. Фирсова*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 16.08.2019. Подписано в печать 18.09.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,25.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва. Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru