ГОСТ Р 52240—2004

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАСЛА СМАЗОЧНЫЕ И ПРИСАДКИ

Методы определения фосфора

Издание официальное

БЗ 2—2003/15

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (ОАО «ВНИИНП»)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 9 марта 2004 г. № 105-ст

3 Настоящий стандарт представляет собой аутентичный текст ASTM D 1091—2000 «Методы определения фосфора в смазочных маслах и присадках»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Сущность методов . . . 1
4 Применение метода . . . 1
5 Чистота реактивов . . . 1
6 Отбор проб . . . 2
Окисление образца
7 Назначение . . . 2
8 Сущность метода . . . 2
9 Аппаратура . . . 2
10 Реактивы . . . 2
11 Проведение испытания . . . 2
Фотометрический (молибденодиванадиевый) метод
12 Назначение . . . 4
13 Сущность метода . . . 4
14 Аппаратура . . . 4
15 Реактивы . . . 4
16 Калибровка и стандартизация . . . 4
17 Проведение испытания . . . 5
18 Расчет . . . 6
Гравиметрический метод
19 Назначение . . . 6
20 Сущность метода . . . 6
21 Аппаратура . . . 7
22 Реактивы . . . 7
23 Проведение испытания образцов, не содержащих других металлов, кроме щелочных . . . 7
24 Проведение испытания образцов, содержащих нещелочные металлы . . . 8
25 Расчет . . . 8
26 Контроль качества (QC) . . . 9
27 Прецизионность и смещение (отклонение) . . . 9
Приложение А Контроль качества . . . 11
Приложение Б Требования безопасности . . . 12
Приложение В Перечень нормативных документов, применяемых в настоящем стандарте . . . 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАСЛА СМАЗОЧНЫЕ И ПРИСАДКИ

Методы определения фосфора

Lubrication oils and additives.
Test methods for phosphorus

Дата введения 2005—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на товарные смазочные масла, присадки к ним и устанавливает методы определения массовой доли фосфора.

Методы испытания не ограничивают типы соединений фосфора, которые могут присутствовать в испытуемом образце, например соединения трехвалентного и пятивалентного фосфора, фосфорины, фосфаты, фосфонаты, сульфиды фосфора и т. д., так как все они количественно превращаются в водный раствор иона ортофосфата посредством окисления образца в процессе выполнения анализа.

1.2 Требования техники безопасности приведены в приложении Б.

1.3 Значения, установленные в единицах системы СИ, считаются стандартными.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на нормативные документы, указанные в приложении В.

3 Сущность методов

3.1 Органическую составляющую в образце удаляют, а фосфор переводят в фосфат-ион окислением серной кислотой, азотной кислотой и перекисью водорода. Затем определяют массовую долю фосфора фотометрическим (молибдено-диванадиевым) методом (разделы 7—18) или гравиметрическим методом (разделы 7—11 и 19—25).

3.2 Фотометрический метод используют при определении массовой доли фосфора до 2 %, а гравиметрический — при определении массовой доли фосфора 2 % и более.

4 Применение метода

4.1 Массовую долю фосфора в смазочных маслах или присадках к ним используют для прогнозирования эксплуатационных характеристик нефтепродукта.

5 Чистота реактивов

5.1 Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации х. ч.

Могут быть использованы реактивы других марок при условии предварительного подтверждения достаточно высокой степени чистоты, сохраняющей точность определения.

5.2 Чистота воды

Если нет иных указаний, применяют воду типов II и III по спецификации [1].

Издание официальное

6 Отбор проб

6.1 Пробы отбирают в соответствии с Руководствами [2], [3] приложения В.

6.2 Проба должна быть представительной для испытуемого продукта.

ОКИСЛЕНИЕ ОБРАЗЦА

7 Назначение

7.1 В образцах товарных смазочных масел, пакетах присадок к ним удаляют органическую составляющую и превращают фосфор в фосфат-ион.

8 Сущность метода

8.1 Окисление фосфорорганической составляющей в образце серной кислотой, азотной кислотой и перекисью водорода и превращение ее в фосфат-ион.

Непрореагировавшую перекись водорода удаляют, разбавляя водой и выпаривая несколько раз до густого белого дыма.

9 Аппаратура

9.1 Колбы для кипячения — колбы Кьельдаля вместимостью 300 $см^3$ с притертой пробкой.

9.2 Подставка для колбы Кьельдаля, установленная таким образом, чтобы колба находилась под углом 45° для одной или более колб вместимостью 300 $см^3$, при этом необходимо, чтобы тепло непосредственно подавалось только ко дну колбы, а ее корпус и горлышко были изолированы от источника нагрева. Горлышко колбы должно на $^3/_4$ охлаждаться воздухом комнатной температуры, при этом воздушный поток лучше направлять на горлышко колбы. Источниками тепла являются пламя газовой горелки или электрообогреватель высокой мощности.

10 Реактивы

10.1 Перекись водорода (H_2O_2), 30 %-ный раствор, с массовой долей фосфора не более 0,0002 %.

(Предупреждение. Концентрированный раствор является высокотоксичным и сильным окислителем).

10.2 Азотная кислота (HNO_3) концентрированная, относительная плотность 1,42.

10.3 Серная кислота (H_2SO_4) концентрированная, относительная плотность 1,84.

10.4 Белое масло (вазелиновое, белое медицинское), не содержащее фосфор.

10.5 QC-образцы контроля качества представляют собой части одного или более жидких нефтепродуктов, которые стабильны и представительны для испытуемых образцов. Эти QC-образцы можно использовать для проверки обоснованности испытательного процесса (см. раздел 26).

11 Проведение испытания

11.1 В колбу Кьельдаля вместимостью 300 $см^3$ помещают порцию анализируемого материала в соответствии с таблицей 1. Можно пользоваться любым методом переноса образца для испытания, соблюдая осторожность во избежание попадания образца на горлышко колбы (см. примечание). Добавляют серную кислоту (3 $см^3$ для фотометрической методики или 10 $см^3$ — для гравиметрической), а также помещают стеклянную бусинку диаметром 6 мм (см. примечание 1 к 11.4); колбу вращают круговыми движениями, чтобы перемешать ее содержимое.

Примечание — На практике объем, занимаемый стеклянным шариком (0,1 $см^3$), можно не принимать во внимание. При кипячении некоторых органических фосфорных соединений время от времени возникает чрезмерное вскипание. Это пульсирующее кипение можно свести к минимуму с помощью стеклянной бусинки. При использовании товарных средств регулирования процесса кипения могут возникнуть трудности вследствие их истирания в условиях энергичного кипячения, что приводит к загрязнению испытуемого образца и мешает получить чистый раствор для фотометрического измерения (см. разделы 12—18) даже после центрифугирования.

Таблица 1 — Количество образца

Метод определения	Массовая доля фосфора, %	Приблизительная масса образца, г	Точность взвешивания, г
Фотометрический (молибденодиванадиевый)	0,002—0,2 0,2—2,0	2,0 0,2	±0,004 ±0,0004
Гравиметрический	2—5 5—10 10—15 15—25	2,0 1,0 0,7 0,4	±0,004 ±0,003 ±0,002 ±0,001

11.2 При наличии небольших количеств фосфора для получения удовлетворительной точности при проведении испытания необходимо соблюдать меры предосторожности. Следует тщательно соблюдать и обычные меры предосторожности, связанные с чистотой, безопасной работой и предупреждением загрязнений; перед применением вся лабораторная посуда должна быть обработана очищающей кислотой или по методике, в которой не используют товарные моющие средства. Эти соединения часто содержат щелочные фосфаты, которые сильно абсорбируются стеклянными поверхностями и не удаляются обычным ополаскиванием. Желательно выделить специальный запас лабораторной посуды только для определения фосфора.

11.3 Проводят холостой опыт по той же самой методике и с использованием тех же самых количеств всех реагентов и аналогичного количества образца белого масла. Этот холостой опыт используют в фотометрическом методе (см. разделы 12—18).

11.4 Колбу помещают на подставку в вытяжном шкафу и аккуратно нагревают микрогрелкой до обугливания образца, охлаждая горлышко колбы, применяя предпочтительно поток воздуха (см. примечание 1). Нагревание продолжают до появления белых паров (см. примечание 2). Во время кипячения непрерывно добавляют по каплям 1 $см^3$ азотной кислоты (см. примечание 3) для окисления органического материала. После повторного появления белых паров обработку повторяют, используя дополнительно 1 $см^3$ азотной кислоты (см. примечание 4). Продолжают добавлять азотную кислоту порциями по 1 $см^3$ до тех пор, пока кипящая смесь не станет темнее соломенного цвета, что указывает на почти полное окисление органического вещества.

Примечания

1 Количество воздуха, используемого для охлаждения горлышка колбы, периодически необходимо уменьшать или даже прекращать его подачу, чтобы пары и дым улетучились из колбы, а образец упарился до появления густого белого дыма. Однако до тех пор, пока образец не будет полностью разложен, этого делать не следует; поток воздуха следует включать снова каждый раз перед добавлением азотной кислоты или перекиси водорода (см. 11.4).

2 Для сведения к минимуму любых потерь фосфора, которые могут произойти, следует избегать чрезмерного выпаривания серной кислоты. Следует быть аккуратным, чтобы избежать нагревания выше уровня жидкости. Как показывает практика, для испытуемых образцов, содержащих неорганические соединения (например соли бария и свинца), наблюдаются потери фосфора, так как в присутствии указанных соединений происходит спекание или сплавление фосфата и сульфата со стеклом реакционной колбы. Этот факт подтверждается визуальным обнаружением непрозрачной пленки на стенках сухой колбы после проведения анализа.

3 Если азотную кислоту добавляют не по каплям, это может привести к образованию и выделению из колбы избыточного количества пара и потерям фосфора, содержащегося в нем.

4 Чтобы свести к минимуму потери серной кислоты в процессе выпаривания, целесообразно не продлевать стадию образования густого белого дыма между добавлением порций азотной кислоты.

11.5 Слегка охлаждают колбу и добавляют 10 капель (0,5 $см^3$) перекиси водорода. Нагревают колбу до появления густых белых паров и во время кипения осторожно по каплям добавляют 1 $см^3$ азотной кислоты. После выпаривания азотной кислоты и повторного появления густых белых паров повторяют обработку, используя перекись водорода и азотную кислоту до тех пор, пока выпариваемая смесь не станет бесцветной, то есть органическая составляющая полностью окислится. Обычно достаточно четырех обработок. Израсходованное общее количество перекиси водорода следует зафиксировать и использовать такое же количество для каждого испытуемого образца и холостого опыта.

11.6 По завершении окисления колбу охлаждают, промывают входное отверстие и горлышко минимальным количеством воды (5 $см^3$) и перемешивают содержимое. Колбу возвращают на под-

ставку и продолжают нагревание до появления густых белых паров. Для удаления перекиси водорода повторяют несколько раз процесс добавления воды и нагревания до густых паров.

(Предупреждение. Необходимо соблюдать осторожность при нагревании в соответствии с 11.5 для удаления всех следов перекиси водорода, чтобы избежать цветовых помех при фотометрическом определении фосфора, как описано в разделах 12—18).

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ (МОЛИБДЕНОДИВАНАДИЕВЫЙ) МЕТОД

12 Назначение

12.1 Определение общей массовой доли фосфора менее 2 % (см. примечание), рассчитанной на основе исходного количества испытуемого образца, окисленного кислотой, как указано в разделах 7—11.

Примечание — Если массовая доля фосфора равна или более 2 %, см. разделы 19—25.

13 Сущность метода

13.1 После окисления органической составляющей в испытуемом образце и количественного превращения фосфора в фосфат-ион регулируют кислотность выпариваемой смеси и доводят объем смеси до соответствующего объема. Растворы ванадата аммония и молибдата аммония добавляют в указанном порядке. Добавление раствора молибдата к кислой смеси ванадат-фосфата приводит к образованию гетерополикислоты, молибденодиванадофосфорной кислоты, желтого цвета. Хотя точный состав молибденодиванадофосфорной кислоты не определен, было выявлено, что растворы этого соединения, образованные при точном соблюдении определенных условий, как функции содержания фосфора, соответствуют закону Ламберта-Бера для измерений оптического коэффициента пропускания в области 420—470 нм.

14 Аппаратура

14.1 Фотоэлектрический фотометр — спектрофотометр, обеспечивающий пропускание в области 430—460 нм с выделением спектральной полосы 5 нм. Прибор должен быть снабжен в достаточном количестве вспомогательным оборудованием для работы с кюветами размером 1; 2 и 5 см. Также можно использовать другие приборы, такие как фотоколориметры.

Примечание — При необходимости можно использовать визуальные компараторы цвета.

15 Реактивы

15.1 Раствор молибдата аммония

Растворяют 50 г молибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ в теплой воде и доводят объем раствора до 1 дм^3. Перед применением фильтруют.

15.2 Раствор ванадата аммония

Растворяют 2,5 г ванадата аммония (NH_4VO_3) в 500 см^3 горячей воды, добавляют 20 см^3 концентрированной азотной кислоты (10.2) и доводят объем раствора до 1 дм^3.

15.3 Фосфат, стандартный раствор (1 см^3 раствора содержит 0,1 мг фосфора)

Растворяют 0,4393 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) в воде и доводят объем раствора до 1 дм^3. Для лучшей работы перед применением соль следует дважды перекристаллизовать и высушить под вакуумом.

15.4 Серная кислота (H_2SO_4) концентрированная, относительная плотность 1,84.

15.5 QC-образцы представляют собой части одного или более жидких нефтепродуктов, которые стабильны и представительны для испытуемых образцов. QC-образцы можно использовать для проверки достоверности процесса испытания (раздел 26).

16 Калибровка и стандартизация

16.1 В мерные колбы вместимостью 100 см^3 с притертой пробкой вводят 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 4,0; 8,0; 16; 24 и 32 см^3 стандартного раствора фосфата. Добавляют такое количество серной кислоты любой подходящей концентрации, чтобы окончательная концентрация кислоты после доведения

объема смеси до 100 см^3 составляла 0,25 моль/дм^3. Доводят объем до 55—60 см^3 и в указанном порядке добавляют 10 см^3 раствора ванадата аммония и раствора молибдата аммония, тщательно перемешивают в промежутках между добавками. Доводят объем смеси до 100 см^3, закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают. Дают выстояться не менее 45 мин, но не более 60 мин для проявления цвета.

16.2 Используя кювету размером 1 см, устанавливают длину волны на 460 нм, регулируют фотометр на снятие показания коэффициента пропускания 100 % при нулевой точке отсчета, установленной по стандартному раствору фосфата в качестве реактива холостого опыта. Несмотря на то, что абсорбционные кюветы обычно подготовлены одинаково, для лучшей работы рекомендуется использовать две кюветы, одну из которых сохраняют для реактива холостого опыта, а другую — для стандартных растворов или испытуемого образца. Получают коэффициенты пропускания на растворах с массой фосфора 0,4; 0,8; 1,6; 2,4 и 3,2 мг, которые должны находиться между 90 % и 20 % для каждого значения в отдельности.

После проведения измерения возвращаются к кювете с реактивом холостого опыта. Это должно подтвердить 100,0 %-ное пропускание с точностью до 0,2 %. Повторяют снятие показания стандартного раствора и возвращаются к холостому опыту. Получают три показания на каждом стандартном растворе. На полулогарифмической бумаге строят калибровочный график зависимости среднего коэффициента пропускания от массы фосфора. В результате должна быть получена прямая линия.

16.3 Аналогичным способом подготавливают калибровочные графики при 460 нм для кювет 2 и 5 см, выбирая концентрации из серии стандартных, дающих показания между 20 % и 90 %.

16.4 Строят калибровочный график для кюветы 5 см при длине волны 430 нм. При этой длине волны молибденодиванадиевофосфорная кислота имеет более высокую оптическую плотность и получаемая кривая будет иметь более крутой наклон. Преимущества этой калибровки в области второй длины волны:

1) повышенная чувствительность в области низких концентраций;

2) независимое подтверждение измерений, проведенных при 460 нм.

Соответствие между измерениями в области обеих длин волн является подтверждением отсутствия помех.

17 Проведение испытания

17.1 К охлажденному после разложения образцу в колбе Кьельдаля (см. 11.5) добавляют визуально такое количество серной кислоты, чтобы довести кислотность приблизительно до половины концентрации, бывшей в начале процедуры окисления (см. 11.1). Этот этап не всегда может быть необходим (см. примечание 1). Охлаждают содержимое колбы и переносят его в мерную колбу, ополаскивая 50 см^3 воды (см. примечание 2).

Примечания

1 После окисления кислотность раствора становится критической, так как возникают помехи от появления оранжево-желтой окраски, образующейся в нейтральном или слишком кислом растворе. Кислотность, необходимая для появления желаемого цвета раствора, должна быть в диапазоне 0,2—0,3 моль/дм^3 в расчете на серную кислоту. При минимальных потерях серной кислоты на стадиях дымления регулирование кислотности может не потребоваться, но может возникнуть необходимость выпаривания серной кислоты, чтобы довести кислотность раствора до оптимальной нормальности.

2 При ополаскивании и добавлении воды в серную кислоту следует соблюдать чрезвычайную осторожность. Целесообразно добавлять воду медленно, малыми порциями по стенке колбы, которая достаточно охлаждена.

17.2 Добавляют по 10 см^3 каждого из растворов ванадата аммония и молибдата аммония. Важно добавлять эти растворы в указанном порядке, причем тщательно перемешивая в промежутках между добавками для обеспечения воспроизводимого состава комплекса. Доводят объем смеси до 100 см^3, закрывают притертой стеклянной пробкой и тщательно перемешивают. Дают выстояться не менее 45 мин, но не более 60 мин для появления окраски. Температуру этого раствора поддерживают в пределах 5 °С от температуры выполнения калибровки.

Примечание — Удаляют последние следы перекиси водорода, поскольку для появления максимальной окраски комплекса перекись водорода—ванадий требуется очень малое количество перекиси водорода. Присутствие самого малого количества перекиси водорода наблюдают по красновато-коричневому цвету, получаемому при добавлении реактива ванадия.

В таком случае образец отбрасывают, а этап окисления кислотой повторяют на новом испытуемом образце.

17.3 При наличии нерастворимого образца порцию раствора переносят в пробирку для центрифугирования, центрифугируют со скоростью 1200 мин$^{-1}$ в течение 5 мин и декантируют чистую отделившуюся жидкость в абсорбционную кювету.

Порцию раствора можно удалить с помощью фильтровальной палочки. Применения фильтровальной бумаги избегают, так как на ней может адсорбироваться окрашенное комплексное соединение.

17.4 Если известна примерная массовая доля фосфора, то следует выбрать ячейку такой длины, чтобы коэффициент пропускания находился между 25 % и 50 %. Для уменьшения ошибки фотометрического измерения следует подобрать такое условие, чтобы определяемые значения находились в пределах указанного диапазона. Если содержание фосфора неизвестно, аналитик с опытом сможет визуально выбрать наилучшую кювету для проведения анализа.

Если испытуемые образцы слишком сильно окрашиваются для непосредственного снятия показания, то соответствующую аликвоту переносят в другую мерную колбу и разбавляют раствором реактива холостого опыта, чтобы сохранить установленные концентрации всех реактивов.

Измерения проводят при 460 нм, за исключением чрезвычайно низких концентраций (ниже 0,25 мг фосфора/100 см^3), которые проводят при 430 нм. При снятии показаний с помощью раствора реактива холостого опыта регулируют гальванометр на коэффициент пропускания, равный 100 %. Кювету с образцом помещают в световую дорожку, считывают проценты коэффициента пропускания с точностью 0,1 % и возвращаются к раствору реактива холостого опыта, чтобы проверить исходную установку гальванометра, отклонение при этом не должно превышать 0,2 %.

Если необходимо, повторно проводят регулировку гальванометра на коэффициент пропускания, равный 100,0 %, и получают не менее трех показаний на образцах. Расхождения не должны превышать 0,2 %. Для определения массовой доли фосфора по калибровочному графику используют среднеарифметическое значение этих показаний.

17.5 Итоговый холостой опыт

Несмотря на то, что раствор реактива холостого опыта используют при подготовке калибровочного графика, итоговый холостой опыт необходимо выполнить, используя в качестве стандартного образца светлое масло, не содержащее фосфора, так как в этом опыте фосфор должен отсутствовать.

18 Расчет

18.1 Массовую долю фосфора P, %, вычисляют по формуле

$$P = \frac{(P_s - P_b)\, D\, 100}{1000\, S}, \qquad (1)$$

где P_s — масса фосфора в испытуемом образце, определенная по калибровочному графику, мг;

P_b — масса фосфора в итоговом холостом опыте, определенная по калибровочному графику, мг;

D — коэффициент разбавления при использовании аликвоты (см. 17.4);

S — масса испытуемого образца, г.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

19 Назначение

19.1 Общую массовую долю фосфора 2 % или более (см. примечание) определяют на образцах, обработанных по методике окисления кислотой (см. разделы 7—11).

Примечание — При массовой доле фосфора менее 2 % см. разделы 12—18.

20 Сущность метода

20.1 После окисления органической составляющей в испытуемом образце и количественном превращении фосфора в фосфат-ион последний отделяют от мешающих металлов осаждением их в растворе азотной кислоты в виде молибдендифосфата аммония. После получения аммонийного раствора фосфат-иона фосфор осаждают в виде магния-аммония фосфата, которые прокаливают и полученный пирофосфат магния взвешивают.

21 Аппаратура

21.1 Электрическая муфельная печь, обеспечивающая рабочий диапазон температур 200 °С—1100°С и температуру (1050±50) °С.

21.2 Фильтровальный тигель — фарфоровые тигли вместимостью 25 $см^3$ с пористым дном, способные удерживать мелкозернистый осадок.

22 Реактивы

22.1 Гидроксид аммония (NH_4OH) концентрированный, относительная плотность 0,90.

22.2 Гидроксид аммония, раствор (3:5)

Смешивают три объема гидроксида аммония (см. 22.1) с пятью объемами воды.

22.3 Гидроксид аммония, раствор (1:24)

Смешивают один объем гидроксида аммония (см. 22.1) с 24 объемами воды.

22.4 Нитрат аммония (NH_4NO_3), кристаллы.

22.5 Раствор нитрата аммония

Растворяют 50 г нитрата аммония в воде и доводят объем до 1 $дм^3$.

22.6 Соляная кислота (HCl), относительная плотность 1,19.

22.7 Магнезиевая смесь

Растворяют 50 г хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и 100 г хлорида аммония (NH_4Cl) в 500 $см^3$ воды, добавляют немного гидроксида аммония и оставляют на ночь. Фильтруют, подкисляют соляной кислотой, доводят объем смеси до 1 $дм^3$.

22.8 Раствор индикатора метилового красного (1 г/$дм^3$)

Растворяют 0,5 г метилового красного в 300 $см^3$ спирта (95 %-ный этиловый или денатурированный спирт) и доводят объем раствора до 500 $см^3$.

22.9 Азотная кислота (HNO_3), разбавление 1:1

Смешивают равные объемы азотной кислоты (относительная плотность 1,42) и воды.

22.10 Реактив молибдата

Растворяют 100 г молибдата аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) в 400 $см^3$ воды. Добавляют 80 $см^3$ гидроксида аммония (относительная плотность 0,90) и, если появляется осадок, фильтруют. Смешивают 400 $см^3$ азотной кислоты (относительная плотность 1,42) с 600 $см^3$ воды. Реактив молибдата аммония готовят из этих растворов непосредственно перед применением, смешивая (при интенсивном перемешивании) один объем раствора молибдата аммония с двумя объемами разбавленной азотной кислоты.

22.11 QC-образцы представляют собой части одного или более жидких нефтепродуктов, которые стабильны и представительны для испытуемых образцов. Эти QC-образцы можно использовать для проверки достоверности процесса испытания (см. раздел 26).

23 Проведение испытания образцов, не содержащих других металлов, кроме щелочных

23.1 Колбу Кьельдаля (см. 11.5) охлаждают, раствор переносят в стакан вместимостью 400 $см^3$, а колбу ополаскивают маленькими порциями воды до тех пор, пока раствор не составит приблизительно 100 $см^3$. Раствор кипятят 5—10 мин, охлаждают до температуры, близкой к комнатной, и медленно, при постоянном перемешивании, добавляют гидроксид аммония (относительная плотность 0,90) до тех пор, пока раствор не станет нейтральным по метиловому красному. Раствор подкисляют, используя соляную кислоту (относительная плотность 1,19) и добавляют еще 1 $см^3$.

23.2 Добавляют 20 $см^3$ магнезиевой смеси, медленно и непрерывно перемешивая, и охлаждают раствор до температуры ниже комнатной в ледяной бане. Добавляют гидроксид аммония (относительная плотность 0,90), медленно и непрерывно перемешивая до тех пор, пока раствор не станет щелочным.

Перемешивание продолжают до образования большей части осадка (см. примечание 1), затем дополнительно вводят 5 $см^3$ гидроксида аммония (относительная плотность 0,90) и оставляют осадок на ночь для отстаивания.

Примечание — Для обеспечения большей точности обычно сначала рекомендуется отработать процедуру осаждения на известных неорганических образцах.

23.3 Фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтровальный тигель мелкой пористости, промывают раствором гидроксида аммония (см. 22.3) и сушат в печи. Тигель помещают в холодную муфельную печь, постепенно повышают температуру до красного каления и прокаливают при температуре (1050±50) °С в течение 30—40 мин. Прокаливание повторяют до достижения постоянного веса.

24 Проведение испытания образцов, содержащих нещелочные металлы

24.1 Колбу Кьельдаля (см. 11.5) охлаждают, добавляют 40—50 см^3 воды, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют раствор через беззольную бумагу средней пористости. Фильтрат собирают в колбу Эрленмейера вместимостью 500 см^3 со стеклянной притертой пробкой и широким горлом и тщательно ополаскивают колбу Кьельдаля и фильтровальную бумагу водой, добавляя промывки к фильтрату, бумагу выбрасывают.

Раствор кипятят несколько минут и охлаждают до температуры, близкой к комнатной. Добавляют гидроксид аммония (см. 22.1) до тех пор, пока раствор не будет нейтральным по метиловому красному; затем добавляют разбавленную азотную кислоту (см. 22.9) (до перехода цвета в красный). Доводят объем раствора приблизительно до 150 см^3, разбавляя или концентрируя его.

24.2 Добавляют 15 г кристаллов нитрата аммония и перемешивают содержимое колбы круговыми движениями до растворения. Регулируют температуру до 35 °С—40 °С и добавляют 240 см^3 свежеприготовленного реактива молибдата. Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают 4—6 мин, дают отстояться не менее 2 ч или оставляют на ночь. Раствор фильтруют через беззольную фильтровальную бумагу средней пористости. Осадок промывают раствором нитрата аммония. (Не следует пытаться перенести весь осадок из колбы на бумагу, сохраняя колбу с оставшимся на стенках осадком для последующей обработки). Осадок обрабатывают несколько раз раствором для промывки, при этом следят за тем, чтобы поток раствора для промывки не поднимался выше края бумаги в воронке, так как осадок имеет тенденцию к сползанию.

24.3 Чистый стакан вместимостью 400 см^3 помещают под воронку и растворяют осадок, смывая его через бумагу в стакан с помощью раствора гидроксида аммония (см. 22.2). Для растворения любого осадка, оставшегося в колбе (см. 24.2), добавляют небольшое количество гидроксида аммония и сливают этот раствор через фильтровальную бумагу. Колбу, воронку и бумажный фильтр четыре раза промывают горячей водой, один раз гидроксидом аммония (см. 22.2) и один раз снова водой. Осадок, оставшийся на бумаге, отбрасывают. Раствор упаривают до объема 90—100 см^3, подкисляют соляной кислотой и добавляют еще 1 см^3. Осадок молибденодифосфата, который может появиться в этот момент, не учитывают.

24.4 Вводят 20 см^3 магнезиевой смеси, медленно перемешивая содержимое, раствор охлаждают в ледяной бане до температуры ниже комнатной. Медленно и непрерывно перемешивая, добавляют гидроксид аммония (см. 22.1) до тех пор, пока раствор не станет щелочным. Перемешивание продолжают до образования основной части осадка (см. примечание к 19.1). Затем дополнительно вводят 5 см^3 гидроксида аммония (см. 22.2). Оставляют на ночь для отстаивания.

24.5 Фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтровальный тигель (мелкой пористости), промывают гидроксидом аммония (см. 22.3) и высушивают в печи. Тигель помещают в холодную муфельную печь, постепенно повышают температуру до красного каления и прокаливают при температуре (1050±50) °С в течение 30—40 мин. Прокаливание повторяют до достижения постоянного веса.

25 Расчет

25.1 Массовую долю фосфора P, %, вычисляют по формуле

$$P = \frac{P_п \times 27{,}84}{W},$$

где $P_п$ — масса пирофосфата магния, г;

W — масса образца, г.

26 Контроль качества (QC)

26.1 Достоверность результатов испытания, полученных на используемом оборудовании, подтверждают, анализируя QC-образцы (см. 10.5, 15.5 и 22.11).

26.1.1 Если протоколы QC/гарантия качества QA, были подготовлены на основе приведенной процедуры испытаний и испытательного оборудования, то их можно использовать для подтверждения надежности результатов испытания.

26.1.2 Если протокол QC/QA не был подготовлен на основе описанной процедуры испытаний, то следует использовать приложение А.

27 Прецизионность и смещение (отклонение)

27.1 Неизвестно, была ли получена прецезионность данных методов испытания в соответствии с современными принятыми в настоящее время руководствами.

27.2 Прецизионность методов получена статистическим исследованием межлабораторных результатов испытаний.

27.2.1 Повторяемость (сходимость) результатов испытаний

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при использовании одной и той же аппаратуры при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальной и правильной эксплуатации метода испытания, не должно превышать значения, приведенные на рисунках 1 и 2, более чем в одном случае из двадцати.

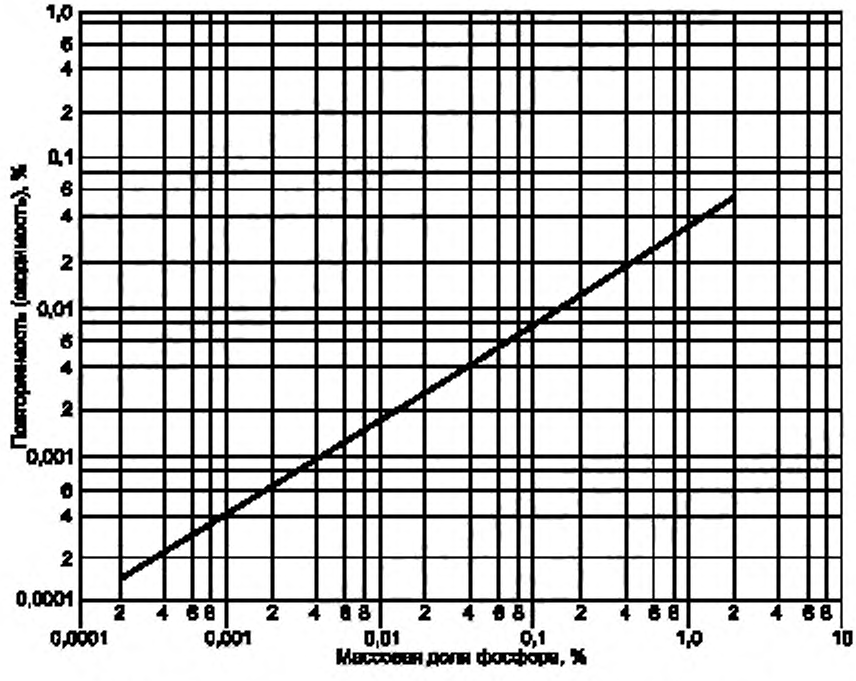


Рисунок 1 — Повторяемость (сходимость) фотометрического метода

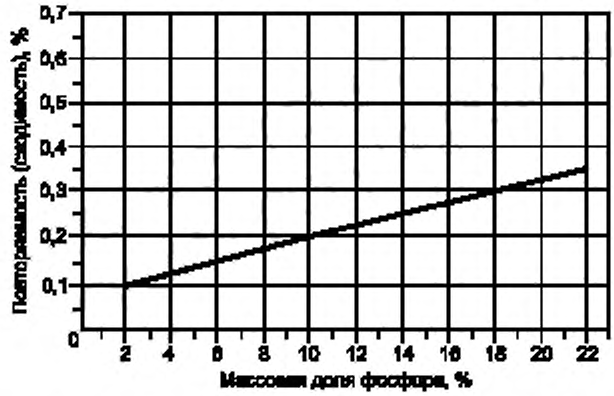


Рисунок 2 — Повторяемость (сходимость) гравиметрического метода

27.2.2 Воспроизводимость результатов испытаний

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными различными операторами в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальной и правильной эксплуатации метода испытания, не должно превышать значения, приведенные на рисунках 3 и 4, более чем в одном случае из двадцати.

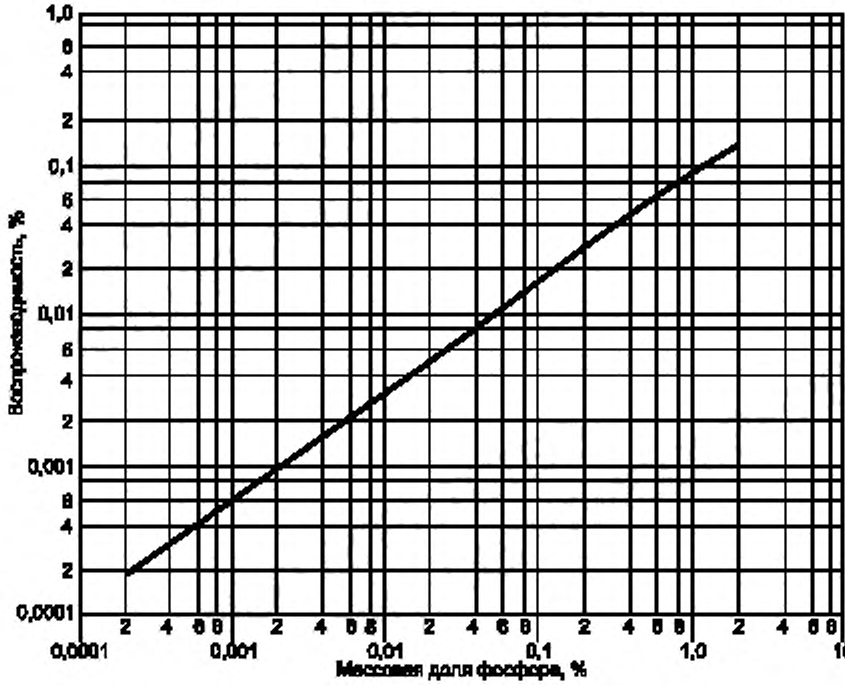


Рисунок 3 — Воспроизводимость фотометрического метода

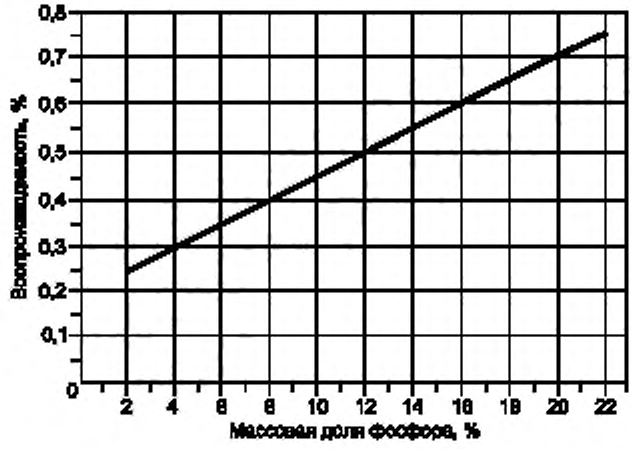


Рисунок 4 — Воспроизводимость гравиметрического метода

27.3 Смещение (отклонение)

Отклонение данных методов испытания определить невозможно, так как нет соответствующих стандартных образцов с известным содержанием фосфора в жидких нефтяных углеводородах.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Контроль качества

А.1 Анализируя QC-образец, подтверждают надежность работы оборудования и процедуру испытания.

А.2 Перед проверкой процесса измерения пользователю метода необходимо определить среднее значение и граничные значения для QC-образца [4], [5], [6].

А.3 Для подтверждения статистической подконтрольности процесса испытания [4], [5], [6] необходимо обработать результаты QC с использованием контрольных карт или других статистически эквивалентных процедур. Любые выпадающие контрольные данные обусловливают необходимость исследования основной (основных) причины (причин). Результаты исследования могут, но не обязательно, указывать на проведение повторной калибровки прибора.

А.4 При отсутствии определенных требований частота испытания QC зависит от демонстрируемой стабильности процесса испытания и требований потребителя.

Анализ QC-образца обычно выполняют каждый раз в день испытания [6]. При повседневном анализе большого количества образцов частоту QC следует увеличить. Однако, если очевидно, что испытание находится под статистическим контролем, частоту испытания QC можно уменьшить. Для обеспечения качества получаемых результатов испытаний необходимо контролировать показатели прецизионности, полученные при анализе QC-образцов.

А.5 Тип испытываемого QC-образца должен быть (по возможности) представительным.

На предполагаемый период применения в наличии должно быть достаточное количество QC-образцов, которые должны быть однородными и стабильными в условиях хранения.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Требования безопасности

Б.1 Этот стандарт включает использование опасных материалов, операций и оборудования. В нем не предусмотрено рассмотрение всех проблем техники безопасности, связанных с его использованием. Соответствующие мероприятия по технике безопасности и охране здоровья устанавливает пользователь.

Наиболее опасные реактивы, применяемые в стандарте, — перекись водорода, азотная кислота, серная кислота.

Концентрированные растворы этих веществ высокотоксичны и являются сильными окислителями.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Перечень нормативных документов, применяемых в настоящем стандарте

[1] ASTM D 1193 Спецификация на реактивную воду
[2] ASTM D 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов
[3] ASTM D 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов
[4] ASTM D 6299 Руководство по применению статистических приемов для качественной оценки работы системы аналитического измерения
[5] ASTM MNL 7 Руководство по представлению анализа данных контрольной диаграммы, 6-е издание
[6] TQA в испытательных лабораториях нефти и смазочных материалов. В наличии в штаб-квартире ASTM

УДК 621.892:543.06:006.354 ОКС 75.160.20 Б99 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: присадки, гравиметрический, смазочные масла, фосфор, фотометрический

Редактор *В.П. Копысов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 16.04.2004. Подписано в печать 29.04.2004. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд.л. 1,40. Тираж 340 экз. С 2332. Зак. 495.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru