МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32327— 2022

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

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

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 апреля 2022 г. № 150-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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 июня 2022 г. № 556-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32327—2022 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2023 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D664—18$^{\varepsilon 2}$ «Стандартный метод определения кислотного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием» («Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration», 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 ВЗАМЕН ГОСТ 32327—2013

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»

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022



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

Поправка к ГОСТ 32327—2022 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 6 2023 г.)

Поправка к ГОСТ 32327—2022 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

Petroleum products. Determination of acid number by potentiometric titration

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы А и В определения кислотного числа нефтепродуктов, смазочных материалов, биодизельного топлива и смесей 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}. Очень слабые кислоты, имеющие константу диссоциации менее 10^{-9}, не оказывают влияние на определение. Соли могут оказывать влияние на определение, если их константы диссоциации более 10^{-9}. Прецизионность метода определена для диапазона кислотных чисел от 0,1 до 150 мг КОН/г.

1.1.2 Метод В разработан специально для биодизельного топлива и смесей биодизельного топлива с низкой кислотностью и небольшим различием растворимости. Для этого метода используют автоматический титратор с возможностью автоматически фиксировать конечную точку титрования.

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 значениям, полученным по ASTM D974 и ASTM D3339. Сопоставление результатов по настоящему методу испытания с другими методами без титрования не проводили.

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.

1.5 Настоящий стандарт разработан в соответствии с международно признанными принципами стандартизации, установленными Постановлением о принципах разработки международных стандартов, руководств и рекомендаций, выпущенным Комитетом по техническим барьерам в торговле (Комитет по ВТО) Всемирной торговой организации.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D974, Standard test method for acid and base number by color-indicator titration (Метод определения кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором)

ASTM D1193, Standard specification for reagent water (Спецификация на реактив — воду)

ASTM D3339, Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color-indicator titration (Метод определения кислотного числа нефтепродуктов полумикрометодом титрования с цветным индикатором)

ASTM D4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM E177, Practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods (Руководство по применению показателей прецизионности и смещения в методах испытаний ASTM)

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

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

Примечание 4 — Настоящий стандарт 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 щелочному водному буферному раствору, или до четко определяемой точки перегиба.

Примечание 5 — Дополнительно по настоящему стандарту можно определять 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 кислотному водному буферному раствору или четко определяемой точке перегиба.

Примечание 6 — Свойства сильных и других кислот могут значительно отличаться. Пользователь настоящего метода испытания должен их различать и регистрировать.

4 Сущность методов

Растворяют образец в растворителе для титрования и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроксида 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 титро-

---

[1)] Справочную информацию по стандартам ASTM можно получить на официальном сайте ASTM в Интернете по адресу: gost.e-ecolog.ru при обращении в службу работы с клиентами по электронной почте: service@astm.org. Для получения информации по определенному тому ежегодного сборника стандартов ASTM обратитесь к разделу «Перечень стандартов» на официальном сайте ASTM.

ванием щелочами. 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 при 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 7 — Допускается использовать аппарат с электронным вольтметром с непрерывным снятием показаний, предназначенный для работы с силой тока на входе не менее $5 \cdot 10^{-2}$ 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 должен иметь муфтовое соединение и быть заполнен инертным спиртовым раствором электролита, например, раствор LiCl 1М—3М в этаноле. Комбинированные электроды имеют чувствительность не хуже системы двух электродов. Для удобного ополаскивания и добавления электролита муфта электродов должна быть съемной.

Примечание 8 — 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 30° — 45°. Допускается использовать магнитную мешалку.

6.1.4.1 Электрическая мешалка должна быть изолирована и заземлена, чтобы при включении и выключении питания электродвигателя не изменялись показания измерительного прибора в процессе титрования.

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

6.1.6 Стакан для титрования вместимостью 250, 125 $см^3$ или другой соответствующей вместимостью из боросиликатного стекла или другого соответствующего (инертного) материала.

6.1.7 Штатив с креплениями для электродов, мешалки и бюретки.

Примечание 9 — 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 составлять 0,5 $см^3$, минимальный — 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 соответствующей вместимостью.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Применяют реактивы квалификации ч. д. а. При отсутствии других указаний реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[2)]. Допускается использовать реактивы другой квалификации при условии, что они имеют достаточную степень чистоты и их использование не снижает прецизионность метода.

7.1.1 Можно использовать имеющиеся в продаже готовые растворы 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

При отсутствии других указаний используют дистиллированную воду или воду типов I, II или III по ASTM D1193[3)].

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 до 3М.

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 осушения

[2)] Спецификации на реактивы химических веществ Американского химического общества, Американское химическое общество, Washington, DC. Необходимые данные в отношении испытания реактивов, которые не включены в спецификации Американского химического общества, можно получить в ежегодном сборнике стандартов по лабораторным химическим веществам, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. и в фармакопее Соединенных Штатов, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

[3)] В Российской Федерации допускается использовать воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа».

В Республике Беларусь допускается использовать дистиллированную воду по ГОСТ 6709—72 «Вода дистиллированная. Технические условия» или ГОСТ ISO 3696—2013 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля».

также можно использовать молекулярные сита Линде типа 4А (Linde Type 4A), пропуская растворитель снизу вверх через колонку, заполненную молекулярными ситами при кратности 1:10 (одна часть молекулярных сит и десять частей растворителя).

Примечание 10 — Отмечено, что предварительно нестабилизированный (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.

7.9 Водные буферные растворы с pH 4, pH 7 и pH 10, имеющиеся в продаже (товарные). Учитывая нестабильность водных буферных растворов и при выявлении загрязнения их периодически меняют. Сведения о стабильности растворов предоставляет изготовитель[4)].

8 Система электродов

8.1 Подготовка электродов

Если применяемый для титрования электрод сравнения Ag/AgCl содержит электролит, отличающийся от электролита LiCl концентрацией от 1 до 3М в этаноле, заменяют электролит. 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 с pH 4. После перемешивания в течение 1 мин регистрируют значение в милливольтах. Вынимают электроды и ополаскивают водой. Погружают электроды в водный буферный раствор с pH 7. После перемешивания в течение 1 мин регистрируют значение в милливольтах. Вычисляют разность потенциалов при указанных pH. Систему «измерительный прибор—электрод» считают пригодной для применения, если разность потенциалов не менее 162 мВ (при температуре от 20 °С до 25 °С). При разности потенциалов менее 162 мВ поднимают муфту электрода и обеспечивают течение электролита. Повторяют измерения. Если при этом разность потенциалов 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, поскольку загрязнения могут привести к незаметным изменениям значений потенциалов из-за контакта с жидкостью. Этот фактор имеет второстепенное значение при выборе конечных точек по точкам перегиба на графике титрования, но может оказывать серьезное влияние при выборе конечных точек по произвольно установленным напряжениям гальванического элемента.

Примечание 11 — 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

[4)] Допускается использовать стандарт-титры для приготовления буферных растворов.

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 Когда сравнительный электрод не используют, его хранят, погрузив нижнюю половину в электролит LiCl. Когда стеклянный электрод используют, его хранят в воде, подкисленной 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 от 3 до 6 мес. Срок годности электродов ограничен, перед использованием их следует проверять по 8.2.

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Определение показаний измерительного прибора для водных буферных растворов

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

Примечание 12 — 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 с pH 4 и pH 10, поддерживая температуру буферного раствора в пределах ±2 °С от температуры проведения титрования. 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

10.1 Пробы отбирают по ASTM D4057 или ASTM D4177 или в соответствии с требованиями национальных стандартов и правилами отбора проб испытуемого продукта.

10.1.1 При отборе проб отработанных смазочных материалов следят за тем, чтобы проба была представительной для всей системы; проба не должна содержать загрязнений от внешних источников.

10.1.2 Тщательно взбалтывают образцы отработанных масел для обеспечения гомогенности перед испытанием, поскольку осадок может быть кислотным или щелочным, или абсорбированным кислотным или щелочным веществом из образца. При необходимости нагревают пробы для облегчения смешивания.

Примечание 13 — Испытание отобранной пробы отработанного масла из смазочной системы следует проводить по возможности быстро, т. к. его свойства при хранении значительно меняются; затем регистрируют дату отбора проб и дату проведения испытания.

Метод А

11 Реактивы

11.1 Используют реактивы, приведенные в разделе 7.

11.2 Соляная кислота (HCl) с 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 (HCl, относительная плотность 1,19) 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 точно измеренных 8 $см^3$ спиртового раствора KOH 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 KOH 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 воздействия 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) $см^3$ безводного 2-пропанола, тщательно перемешивают и добавляют (500 ± 5) $см^3$ толуола. (**Предупреждение** — Воспламеняем.)

Готовят большие объемы растворителя для титрования 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 Помещают в стакан для титрования или в соответствующий сосуд для титрования вместимостью 250 $см^3$ образец массой a) в соответствии с таблицей 1 (см. примечание 14) и добавляют 125 $см^3$ растворителя для титрования (см. примечание 15) или в стакан для титрования или в соответствующий сосуд для титрования вместимостью 125 $см^3$ помещают образец массой b) в соответствии с таблицей 1 (см. примечание 14) и добавляют 60 $см^3$ растворителя для титрования (см. примечание 15). Готовят электроды, как указано в 8.1. Устанавливают стакан или сосуд для титрования на титровальный стенд, регулируют положение электродов таким образом, чтобы они были погружены в испытуемый раствор приблизительно наполовину. При испытании энергично перемешивают раствор без разбрызгивания и вовлечения в него воздуха.

Примечание 14 — 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 включает результаты, полученные на образцах меньшей массы.

Примечание 15 — Для полного растворения осадков тяжелых асфальтовых веществ вместо толуола можно использовать растворитель для титрования, содержащий хлороформ. (**Предупреждение** — При проглатывании возможен летальный исход. Вреден при вдыхании, при сгорании может образовывать токсичные пары.) Результаты, полученные с использованием хлороформа, могут быть неэквивалентны результатам, полученным с использованием толуола. Прецизионность не включает результаты, полученные с использованием хлороформа.

Таблица 1 — Рекомендуемая масса образца для испытания

Кислотное число, мг KOH/г	Масса образца для испытания, г		Точность взвешивания, г
	a) 125 $см^3$ растворителя	b) 60 $см^3$ растворителя	
От 0,05 до 1,0 включ.	20,0 ± 2,0	10,0 ± 1,0	0,10
Св. 1,0 до 5,0 включ.	5,0 ± 0,5	2,50 ± 0,25	0,02
Св. 5,0 до 20 включ.	1,0 ± 0,1	0,50 ± 0,05	0,005
Св. 20 до 100 включ.	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,001
Св. 100 до 260 включ.	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,0005

12.2 Заполняют соответствующую бюретку спиртовым раствором KOH концентрацией 0,1 моль/дм^3 и устанавливают на титровальный стенд таким образом, 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 KOH 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 KOH концентрацией 0,1 моль/дм^3 вызывает устойчивое общее изменение потенциала ячейки более чем на 30 мВ, добавляют раствор KOH порциями по 0,05 см^3.

12.3.3 На промежуточных (пологих) участках, где добавление 0,1 см^3 спиртового раствора KOH концентрацией 0,1 моль/дм^3 вызывает изменение менее 30 мВ, добавляют раствор KOH 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 KOH, 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. Хранят электроды 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 в том, что прибор позволяет определить количество сильной кислоты, когда исходное значение потенциала относительно потенциала кислотного водного буферного раствора, выраженное в милливольтах, указывает на присутствие таких кислот в испытуемом образце. Регистрируют объем раствора KOH, добавленного для достижения значения потенциала для водного буферного раствора, мВ, pH 4. Значение этого объема используют при вычислении кислотного числа сильных кислот. Переходят к автоматическому титрованию и регистрируют потенциометрические кривые или производные кривые (при наличии).

12.4.3 Титруют спиртовым раствором KOH концентрацией 0,1 моль/дм^3. Аппарат должен быть отрегулирован или запрограммирован таким образом, чтобы при достижении точки перегиба, пригодной для применения при вычислении, скорость добавления титрующего раствора и его объем соответствовали изменению наклона кривой титрования. Титрующий раствор следует добавлять порциями соответствующего объема для того, чтобы достичь разности потенциалов от 5 до 15 мВ на порцию. Объем приращения должен находиться в пределах от 0,05 до 0,5 см^3. Добавляют следующую порцию, 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 Заканчивают титрование, когда потенциал, показываемый аппаратом, будет больше потенциала буферного раствора pH 10 на 200 мВ. Конечную точку титрования считают достигнутой, если первая производная кривой титрования создает максимум, который значительно выше помех от статического электричества (13.1.1).

12.4.5 Очищают электроды 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. Погружают электроды в воду с pH от 4,5 до 5,5 и выдерживают не менее 3—5 мин для восстановления слоя водного геля стеклянного электрода. Перед испытанием следующего образца ополаскивают электроды 2-пропанолом для удаления воды. Если после промывания растворителем для титрования остается осадок образца, можно использовать для промывания другой растворитель, такой как толуол, ксилол, гептан или хлороформ. Промывание более эффективно при сильном перемешивании растворителя в стакане. При применении автоматического

оборудования электроды можно очистить растворителем для титрования или толуолом, ксилолом, гептаном или хлороформом при перемешивании в течение 45 с, затем для удаления растворителя используют 2-пропанол, после чего помещают в воду с pH от 4,5 до 5,5 и выдерживают не менее 3—5 мин для повторной гидратации. Перед испытанием следующего образца опускают электроды в 2-пропанол. Для небольшой серии образцов можно использовать одни и те же стаканы с растворителями для очистки и с водой. Стаканы с растворителями для очистки и водой периодически меняют для исключения загрязнения. Пользователю следует убедиться в том, что электрод очищен и гидратирован. При загрязнении электродов следуют процедуре по 8.1. Электроды хранят в соответствии с требованиями 8.3.3.

Примечание 16 — Если предполагают, что кислотные числа не превышают 0,1, то лучшую прецизионность можно получить при модификации метода, например: заменяют 0,01М или 0,05М спиртовой раствор KOH; используют массу образца более 20 г или, если используют ручное титрование, переключают с ручной бюретки (т. е. градуированной делениями по 0,05 $см^3$) на автоматическую бюретку, которая может подавать раствор KOH 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 $см^3$ или 60 $см^3$, в зависимости от объема растворителя, используемого для анализа проб. При ручном титровании спиртовой раствор KOH 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 следующей порции титрующего раствора. При автоматическом титровании используют способ титрования, аналогичный определению кислотности образца, добавляя титрующий раствор порциями от 0,01 до 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 холостое титрование 125 $см^3$ или 60 $см^3$, в зависимости от объема растворителя для титрования, используемого для анализа проб, добавляя спиртовой раствор HCl концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ порциями от 0,01 до 0,05 $см^3$, как указано в 12.5.1.

13 Обработка результатов

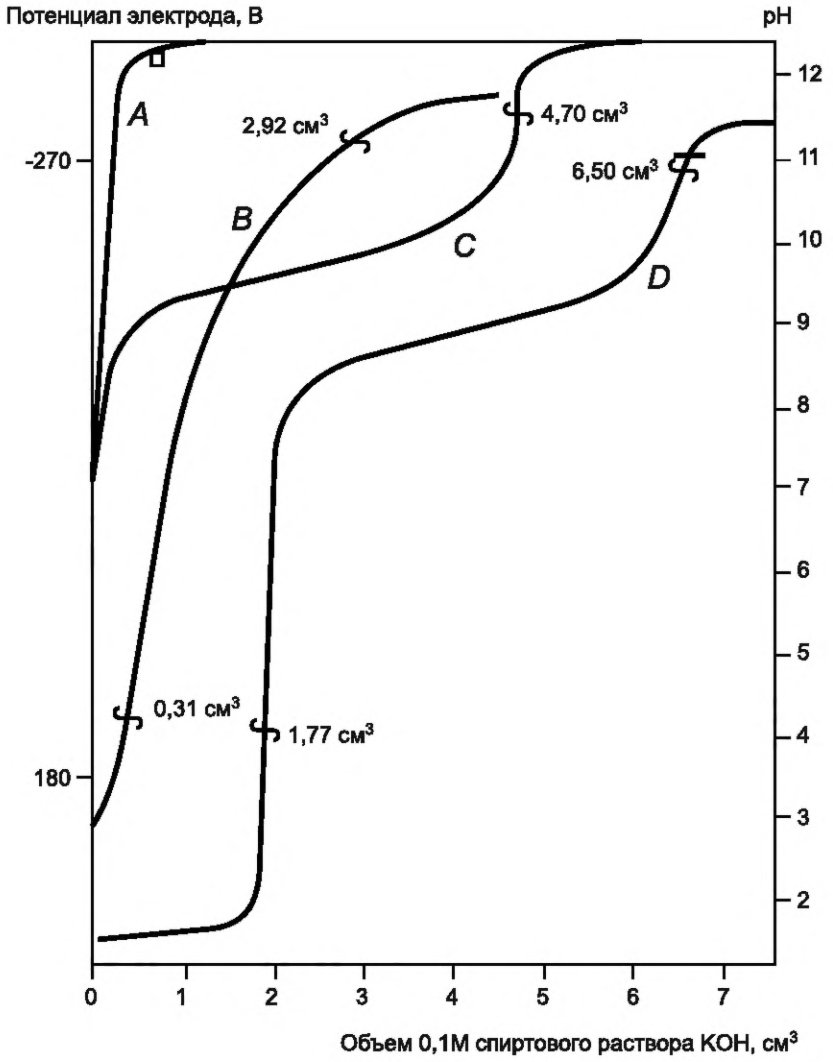
13.1 Ручное титрование

Строят график зависимости показаний измерительного прибора при титровании от объема добавляемого спиртового раствора KOH концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (см. рисунок 1). Конечной точкой считают четко определяемую точку перегиба, 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 17 — За точку перегиба, как правило, принимают только одну точку, когда последовательное добавление нескольких порций титрующего раствора по 0,05 $см^3$ вызывает изменение потенциала не менее чем на 15 мВ или на 30 % более тех, которые наблюдались при предыдущем или последующем добавлении 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. Если используют автоматический титратор, 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 щелочного водного буферного раствора с pH 10 и показание измерительного прибора для кислотного водного буферного раствора с pH 4 при определении кислотного числа сильных кислот.



Кривая *A* — холостое титрование со 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

Примечание 18 — При определении кислотного числа свежих масел, концентратов присадок и отработанных масел получены четкие точки перегиба для свежих масел, концентратов присадок и отсутствие или нечеткие точки перегиба для отработанных масел.

13.2 Автоматическое титрование

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

13.3 Вычисления

Метод расчета, приведенный в 13.3.1, применим как для ручного, так и для автоматического титрования.

13.3.1 Кислотное число и кислотное число сильных кислот, мг KOH/г, вычисляют по формулам:

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

$$\text{кислотное число сильных кислот} = \frac{(CM + Dm) \cdot 56{,}1}{W}, \quad (2)$$

где A — объем спиртового раствора KOH, израсходованный на титрование образца до конечной точки титрования, т. е. точки перегиба на кривой, ближайшей к показанию измерительного прибора, соответствующего водному буферному раствору с pH 10, или для плохо определяемой точки, или ее отсутствия до показания измерительного прибора, соответствующего водному буферному раствору с pH 10, $см^3$. Для присадок A — объем спиртового раствора KOH в последней точке перегиба, $см^3$;

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

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

W — масса образца, г;

C — объем спиртового раствора KOH, израсходованный на титрование образца до конечной точки, соответствующей водному буферному раствору с 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

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

Примечание 19 — Поскольку известно, что свойства отработанных масел, в частности отработанных моторных масел, при хранении изменяются, для этих целей образцы отработанных масел непригодны.

14.2 Перед проведением измерения пользователю метода необходимо определить среднее значение и контрольные пределы для образца QC[5)].

14.3 При статистическом контроле процесса испытания регистрируют результаты для образца QC и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры. 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 испытания образца QC определяется значимостью проводимого измерения, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно периодичность испытания образца QC увеличивают при ежедневном анализе большого количества образцов. Если установлено, что испытание находится под статистическим контролем, допускается сокращать периодичность испытания для образца QC. Прецизионность результатов испытания образца 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 QC должны быть в достаточном количестве и при хранении сохранять однородность и стабильность в течение всего периода проведения испытаний, т. к. кислотное число может изменяться при хранении образца QC при возникновении неконтролируемой ситуации и 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.

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

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); (3)

кислотное число сильных кислот (обозначение настоящего стандарта, метод А) = (значение). (4)

15.2 Для образцов отработанных масел записывают также дату проведения испытания и, при необходимости, дату отбора пробы.

16 Прецизионность и смещение

16.1 Кислотное число

16.1.1 Повторяемость (сходимость) *r*

Расхождение между результатами последовательных испытаний, полученными одним и тем же оператором в одной лаборатории на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, указанные в таблице 2, только в одном случае из 20.

Таблица 2 — Повторяемость (сходимость) результатов определения кислотного числа с применением 60 см^3 и 125 см^3 растворителя, а также сравнительные данные

Повторяемость	*r*, точка перегиба	*r*, конечная точка буфера (pH 10)	*r*, точка перегиба	*r*, конечная точка буфера (pH 10)
Формула расчета	$r = 0{,}1938 \cdot X^{0{,}8199}$	$r = 0{,}3456 \cdot X^{0{,}9758}$	$r = 0{,}1275 \cdot X^{1{,}0431}$	$r = 0{,}2028 \cdot X^{1{,}0513}$
Объем растворителя, см^3	60	60	125	125
Прецизионность при 5 мг KOH/г	0,73	1,71	0,68	1,10
Прецизионность при 1 мг KOH/г	0,19	0,35	0,13	0,20

16.1.1.1 Повторяемость также можно определять как максимальное расхождение между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости, которое принимают как приемлемое ввиду случайных причин при нормальном и правильном выполнении метода испытания.

Свежие и отработанные масла, 60 см^3:

кислотное число по точке перегиба, мг KOH/г — 60 см^3 растворителя;
повторяемость = $0{,}1938 \cdot X^{0{,}8199}$; (5)

кислотное число по конечной точке буфера (pH 10), мг KOH/г — 60 см^3 растворителя;
повторяемость = $0{,}3456 \cdot X^{0{,}9758}$, (6)

где X — среднее значение двух результатов испытаний.

16.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами в разных лабораториях на различном оборудовании, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания может превышать значения, указанные в таблице 3, только в одном случае из 20.

Таблица 3 — Воспроизводимость результатов определения кислотного числа с применением 60 см^3 и 125 см^3 растворителя, а также сравнительные данные

Воспроизводимость	R, точка перегиба	R, конечная точка буфера (pH 10)	R, точка перегиба	R, конечная точка буфера (pH 10)
Формула расчета	$R = 0{,}4022 \cdot X^{0{,}8199}$	$R = 0{,}5542 \cdot X^{0{,}9758}$	$R = 0{,}2188 \cdot X^{1{,}0431}$	$R = 0{,}3160 \cdot X^{1{,}0513}$
Объем растворителя, см^3	60	60	125	125
Прецизионность при 5 мг KOH/г	1,50	2,67	1,17	1,72
Прецизионность при 1 мг KOH/г	0,40	0,55	0,22	0,32

16.1.2.1 Воспроизводимость также можно определять как максимальное расхождение между двумя результатами, полученными в условиях воспроизводимости, которое принимается как приемлемое ввиду случайных причин при нормальном и правильном выполнении метода испытания.

Свежие и отработанные масла, 60 см^3:

кислотное число по точке перегиба, мг KOH/г — 60 см^3 растворителя;

$$\text{воспроизводимость} = 0{,}4022 \cdot X^{0{,}8199}; \quad (7)$$

кислотное число по конечной точке буфера (pH 10), мг KOH/г — 60 см^3 растворителя;

$$\text{воспроизводимость} = 0{,}5542 \cdot X^{0{,}9758}, \quad (8)$$

где X — среднее значение двух результатов испытаний.

16.2 Кислотное число сильных кислот

16.2.1 Прецизионность определения для кислотного числа сильных кислот не установлена, т. к. это число редко встречается при анализе проб.

16.3 Смещение

Настоящий метод испытания не имеет смещения, поскольку результаты испытания определены только в условиях настоящего метода испытания.

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 KOH или взвешивают (1,122 ± 0,020) г 50 %-ного раствора KOH и добавляют к 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 фильтруют отстоявшуюся жидкость через воронку из мелкозернистого спеченного стекла. Хранят раствор в химически стойкой склянке. Дозируют раствор, используя предохранительную трубку, содержащую натронную известь или содовые неволокнистые силикатные абсорбенты для защиты от воздействия 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, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 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 Помещают в химический стакан вместимостью приблизительно 125 см^3 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 титрование вышеуказанного объема 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 18.1.1.

18.1.3 Вычисляют среднее арифметическое значение концентрации раствора КОН, моль/дм^3, по результатам трех испытаний. Среднее арифметическое 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 более 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 Анализ образца

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, помещают в химический стакан вместимостью приблизительно 125 см^3 и регистрируют массу с точностью до 0,0001 г. Переносят в химический стакан пипеткой или с помощью автоматического раздаточного устройства (50,0 ± 0,5) см^3 изопропилового спирта. Готовят электроды, как указано в 8.1. Устанавливают стакан или сосуд для титрования на стенд для титрования таким образом, чтобы электроды были погружены в раствор приблизительно наполовину. Включают мешалку и энергично перемешивают в течение определения без разбрызгивания и вовлечения в раствор воздуха.

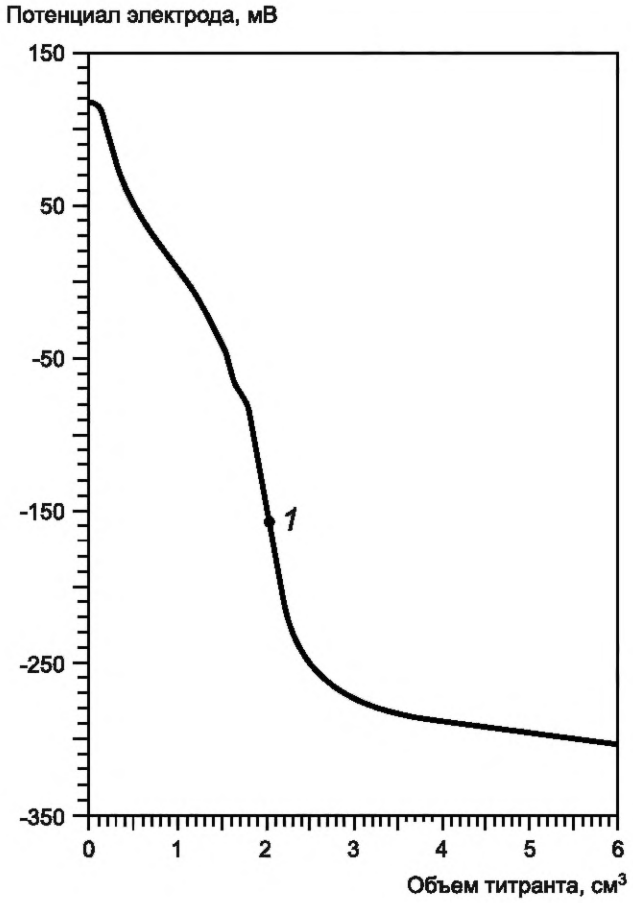
Примечание 20 — При проведении холостого титрования и испытании образцов для получения достоверных результатов важно использовать один и тот же объем растворителя для титрования с точностью ±0,5 см^3.

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

18.3.4 После завершения титрования ополаскивают электроды и кончик бюретки 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 ополаскивают электроды 2-пропанолом. При обнаружении загрязнения электродов выполняют процедуры по 8.3. Хранят электроды в соответствии с 8.3.3.

18.3.5 При титровании биодизельного топлива часто детектируются многократные точки перегиба, обусловленные наличием органических кислот, образовавшихся при окислении после длительного

хранения топлива. Для вычисления общей кислотности определяют объем титрующего раствора до последней четко 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 Вычисляют концентрацию раствора КОН, моль/дм^3, по объемной концентрации раствора $KHC_8H_4O_4$, моль/дм^3, по следующим формулам:

$$\text{раствор } KHC_8H_4O_4, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{\text{масса } KHC_8H_4O_4, \text{ г}}{204{,}23\ (\text{общий объем раствора } KHC_8H_4O_4, \text{ дм}^3)}, \quad (9)$$

$$\text{раствор KOH, } \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{2{,}00\ \text{см}^3 \text{ раствора } KHC_8H_4O_4 \left(\text{концентрация раствора } KHC_8H_4O_4, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)}{\text{объем раствора KOH, см}^3}. \quad (10)$$

19.1.2 Вычисляют концентрацию раствора КОН, моль/дм^3, по массовой концентрации раствора $KHC_8H_4O_4$, мг/г, по следующим формулам:

$$\text{раствор } KHC_8H_4O_4, \frac{\text{мг}}{\text{г}} = \frac{(\text{масса } KHC_8H_4O_4, \text{ г}) \cdot 1000}{204{,}23\ (\text{общая масса раствора } KHC_8H_4O_4, \text{ г})}, \quad (11)$$

$$\text{раствор KOH, } \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{(\text{масса раствора } KHC_8H_4O_4, \text{ г})\left(\text{концентрация раствора } KHC_8H_4O_4, \frac{\text{мг}}{\text{г}}\right)}{\text{объем раствора KOH, дм}^3}. \quad (12)$$

Примечание 21 — Для определения кислотного числа используют среднее арифметическое значение трех определений концентрации раствора, моль/дм^3. Среднее арифметическое значение должно совпадать с точкой перегиба на кривой с точностью до ±0,0005М.

19.2 Вычисляют кислотное число, мг KOH/г, по формуле

$$\text{кислотное число} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 56{,}1}{W}, \quad (13)$$

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

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

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

W — масса образца, г.

20 Контроль качества

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

Примечание 22 — Поскольку известно, что свойства биодизельного топлива при длительном хранении изменяются, такие образцы непригодны для контроля. Допускается в качестве образца QC использовать 0,01М раствор кислого фталата. Используемый в качестве образца QC раствор $KHC_8H_4O_4$ четко показывает необходимость повторной стандартизации титранта 0,01М KOH 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 для образца QC.

20.3 При статистическом контроле процесса испытания регистрируют результаты для образца QC и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры[6)]. 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 испытания образца QC определяется значимостью проводимого испытания, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно периодичность испытания образца QC увеличивают при ежедневном анализе большого количества образцов. Если установлено, что испытание находится под статистическим контролем, допускается сокращать периодичность испытания образца QC. Прецизионность результатов испытания образца 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 QC должны быть в достаточном количестве и при хранении сохранять однородность и стабильность в течение всего периода проведения испытаний.

21 Оформление результатов испытания

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

22 Прецизионность и смещение

22.1 Прецизионность настоящего метода испытания основана на результатах межлабораторных испытаний, проведенных в 2009 г. В испытании участвовали семь лабораторий, результаты одной лабо-

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

ратории из-за значительного отклонения 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 (сходимость) *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 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 4.

Таблица 4 — Прецизионность определения кислотного числа биодизельного топлива[A)]

Характеристики прецизионности, мг/кг KOH
$r = 0{,}264 \cdot 10^{-0{,}1} \cdot X^{0{,}4}$
$R = 0{,}177 \cdot X^{0{,}4}$
[A)] Степень свободы для *R* менее 30, но более 15. Образцы 4, 5, 6, 9 исключены, т. к. 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 4.

22.1.3 Использованы термины повторяемости и воспроизводимости в соответствии с ASTM E177.

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

22.2 Показатели прецизионности установлены по статистическим исследованиям 138 результатов испытаний 11 разных смесей нефтепродуктов и холостых титрований, проведенных в шести лабораториях.

22.3 Смещение

Смещение не установлено, поскольку отсутствует стандартный образец, подходящий для определения смещения в соответствии с процедурой настоящего метода испытаний.

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 10 (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 10.

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

Дрейф	Отклик электрода
До 1 включ.	Отличный
Св. 1 до 2 включ.	Хороший
Св. 2 до 3 включ.	Допустимый
Св. 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 не обеспечивают получение достоверных результатов 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 D974	IDT	ГОСТ 32328—2013 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Определение кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором»
ASTM D1193	IDT	ГОСТ 34690—2020[1)] «Вода для лабораторного анализа. Технические требования»
ASTM D3339	IDT	ГОСТ 32333—2013 «Нефтепродукты. Определение кислотного числа полумикрометодом титрования с цветным индикатором»
ASTM D4057	—	*
ASTM D4177	—	*
ASTM E177	—	*

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

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

[1)] Не действует в Российской Федерации.

УДК 665.637.8:006.354 МКС 75.140 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 04.07.2022. Подписано в печать 19.07.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,51.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

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

Поправка к ГОСТ 32327—2022 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 6 2023 г.)

Поправка к ГОСТ 32327—2022 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru