МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33251— 2015

МАСЛА СМАЗОЧНЫЕ И ПРИСАДКИ

Определение фосфора

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 марта 2015 г. № 76-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 1091–11 Standard test methods for phosphorus in lubricating oils and additives (Стандартные методы определения фосфора в смазочных маслах и присадках).

Стандарт разработан подкомитетом D02.03 «Элементный анализ» технического комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Перевод с английского языка (en).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5–2001 (подраздел 3.6).

Официальные экземпляры стандарта ASTM, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и стандартов ASTM, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 августа 2015 г. № 1244-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33251–2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2016

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 1
3 Сущность метода 1
4 Назначение и применение 2
5 Чистота реактивов 2
6 Отбор проб 2
7 Окисление образца 2
8 Сущность метода 2
9 Аппаратура 2
10 Реактивы 3
11 Проведение испытаний 3
12 Фотометрический (молибдованадиевый) метод 4
13 Сущность метода 4
14 Аппаратура 5
15 Реактивы 5
16 Калибровка и стандартизация 5
17 Проведение испытаний 6
18 Вычисления 7
19 Гравиметрический метод 7
20 Сущность метода 7
21 Аппаратура 7
22 Реактивы 7
23 Проведение испытаний образцов, содержащих только щелочные металлы 8
24 Проведение испытаний образцов, содержащих не только щелочные металлы 9
25 Вычисления 9
26 Контроль качества (QC) 9
27 Протокол испытаний 10
28 Прецизионность и смещение 10
Приложение X1 (справочное) Контроль качества 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам ASTM 14

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАСЛА СМАЗОЧНЫЕ И ПРИСАДКИ

Определение фосфора

Lubricating oils and additives. Determination of phosphorus

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения фосфора в неиспользованных смазочных маслах, присадках к смазочным маслам и их концентратах. Применение настоящего метода не ограничивается типом присутствующих соединений фосфора, это могут быть, например, соединения трех- и пятивалентного фосфора, фосфины, фосфаты, фосфонаты, сульфиды фосфора и т. д., поскольку все они в результате окисления образца при выполнении анализа количественно преобразуются в водный раствор фосфат-иона.

1.2 Значения, установленные в единицах СИ, считают стандартными. В настоящем стандарте другие единицы измерений не используют.

1.3 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

2.1 Стандарты ASTM[1)]:

ASTM D 1193 Specification for reagent water (Спецификация на реактив воду)

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

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

ASTM D 6299 Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Практика применения статистических методов контроля качества и построения контрольных карт для оценки характеристик системы аналитических измерений)

3 Сущность метода

3.1 Органический материал из образца удаляют, а фосфор превращают в фосфат-ион окислением серной кислотой, азотной кислотой и пероксидом водорода. Затем используют один из следующих методов:

	Разделы
- окисление образца	7 – 11
- фотометрический (молибдованадиевый) метод	12 – 18
- гравиметрический метод	19 – 25

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

3.2 Если предполагают, что содержание фосфора составляет менее 2 % масс., то используют фотометрический метод; при содержании фосфора 2 % масс. или более используют гравиметрический метод.

4 Назначение и применение

Данные о содержании фосфора в смазочном масле или присадке можно использовать для прогнозирования эксплуатационных характеристик. Настоящий стандарт можно применять для большинства случаев, требующих определения фосфора.

5 Чистота реактивов

5.1 Чистота реактивов

Для испытаний следует использовать реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, все реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций Комиссии по аналитическим реактивам Американского химического общества[2)]. Можно использовать реактивы другой квалификации, если чистота реактива не снижает точность определения.

5.2 Чистота воды

Если нет других указаний, используют реактив воду типа II или III по ASTM D 1193

6 Отбор проб

6.1 Пробы отбирают по ASTM D 4057 или ASTM D 4177.

6.2 Проба и ее аликвота для испытаний должны быть представительными образцами испытуемого материала.

7 Окисление образца

7.1 Область применения

Методы включают процедуру удаления органического материала из образцов неиспользованных смазочных масел, присадок к смазочным маслам и их концентратов и последующее превращение фосфора в фосфат-ион.

8 Сущность метода

Органический материал образца разлагают при окислении серной кислотой, азотной кислотой и пероксидом водорода и переводят фосфор в фосфат-ион. Избыток пероксида водорода удаляют, разбавляя водой и выпаривая несколько раз до появления густого белого пара.

9 Аппаратура

9.1 Колбы для выпаривания

Колбы Кьельдаля с притертой пробкой вместимостью 300 $см^3$.

9.2 Стойка для колб

Стойка для одной или нескольких колб Кьельдаля вместимостью 300 $см^3$, обеспечивающая

[2)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Annular Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

размещение колбы под углом 45° и подачу тепла только ко дну колбы, при этом ее корпус и горлышко должны быть изолированы от источника нагревания. Приблизительно три четверти горлышка колбы необходимо охлаждать воздушным потоком при температуре окружающей среды, направленным на горлышко колбы. Для нагревания можно использовать пламя газовой горелки Бунзена или электрический нагреватель высокой мощности.

10 Реактивы

10.1 Пероксид водорода (H_2O_2), 30%-ный раствор с содержанием фосфора не более 0,0002 %. (**Предупреждение** – Концентрированные растворы обладают высокой токсичностью и являются сильными окислителями).

10.2 Концентрированная азотная кислота (HNO_3) относительной плотностью 1,42.

10.3 Концентрированная серная кислота (H_2SO_4) относительной плотностью 1,84.

10.4 Белое масло, не содержащее фосфора.

10.5 Образцы контроля качества (QC), предпочтительно образцы одного или нескольких видов жидких нефтепродуктов, являющиеся стабильными и представительными для анализируемых образцов. Образцы QC можно использовать для проверки правильности процесса испытания (см. раздел 26).

11 Проведение испытаний

11.1 Взвешивают порцию анализируемого материала в соответствии с таблицей 1 и переносят в колбу Кьельдаля вместимостью 300 $см^3$. Для переноса пробы можно использовать любой способ, предотвращающий попадание пробы на горлышко колбы (см. примечание 1). Добавляют H_2SO_4 (3 $см^3$ – для фотометрического метода или 10 $см^3$ – для гравиметрического метода), помещают стеклянную бусинку диаметром 6 мм (см. примечание 2) и перемешивают содержимое колбы ее вращением.

Таблица 1 – Масса образца

Содержание фосфора, %	Примерная масса образца, г	Точность взвешивания ± г
Фотометрический (молибдованадиевый) метод		
От 0,002 до 0,2 включ.	2,0	0,004
Св. 0,2 до 2,0 включ.	0,2	0,0004
Гравиметрический метод		
От 2 до 5 включ.	2,0	0,004
Св. 5 до 10 включ.	1,0	0,003
Св. 10 до 15 включ.	0,7	0,002
Св. 15 до 25 включ.	0,4	0,001

11.2 Для обеспечения удовлетворительной точности результатов испытания при небольших количествах фосфора следует соблюдать соответствующие меры предосторожности. Необходимо строго соблюдать чистоту, аккуратность при работе и соответствующие меры предосторожности для предотвращения загрязнений; перед использованием всю лабораторную посуду следует обработать очищающей кислотой или по методике, которая не предполагает использования промышленных моющих средств. Эти средства часто содержат щелочные фосфаты, которые сильно абсорбируются стеклянными поверхностями и не удаляются при обычной промывке. Желательно для определения фосфора выделить специальную лабораторную посуду.

Примечание 1 – Обычно объемом стеклянной бусинки 0,1 $см^3$ можно пренебречь. При обработке некоторых фосфорсодержащих соединений иногда возникает бурное кипение, которое можно снизить с помощью стеклянной бусинки. При использовании промышленных средств для предотвращения бурного кипения иногда бывает трудно получить прозрачный раствор для фотометрического определения фосфора (см. разделы 12–18) даже после центрифугирования из-за истирания этих средств при интенсивном кипении.

11.3 Выполняют холостое определение с использованием идентичной процедуры и одинаковых количеств всех реактивов и образца белого масла, не содержащего фосфор. Результаты холостого определения используют в фотометрическом методе (разделы 12–18).

11.4 Помещают колбу на стойку в вытяжном шкафу и аккуратно нагревают микрогорелкой до

обугливания испытуемого образца, охлаждая горлышко колбы предпочтительно с использованием потока воздуха (см. примечание 2). Продолжают нагревание до появления густого белого пара (см. примечание 3). Для окисления органического материала при нагревании непрерывно по каплям добавляют 1 см^3 HNO_3 (см. примечание 4). После выпаривания HNO_3 и повторного появления белых паров повторяют обработку, используя дополнительную порцию 1 см^3 HNO_3 (см. примечание 5). Продолжают добавлять HNO_3 порциями по 1 см^3 до тех пор, пока обрабатываемая смесь не станет темно-соломенного цвета, что указывает на почти полное окисление органического материала.

Примечание 2 – Подачу воздуха, используемого для охлаждения горлышка колбы, следует уменьшать или даже прекращать, чтобы дать парам и дыму улетучиться из колбы, а образцу дойти до образования густого белого пара. Подачу воздуха не прекращают до полного разложения образца; воздух следует подавать каждый раз перед добавлением порции HNO_3 или H_2O_2 (11.4).

Примечание 3 – Для уменьшения потерь фосфора следует избегать чрезмерного образования паров H_2SO_4, а также высоты пламени при нагревании колбы выше уровня жидкости. Как показывает практика, при испытании образцов, содержащих неорганические соединения (например, соли бария и свинца), наблюдаются потери фосфора в результате спекания или сплавления фосфата и сульфата со стеклом колбы. Следует после анализа визуально осмотреть высушенную колбу на наличие непрозрачной пленки из сплавленного материала.

Примечание 4 – Добавление HNO_3 не по каплям может привести к образованию и выделению из колбы избыточных количеств паров, приводящих к потере фосфора.

Примечание 5 – Для сокращения потерь H_2SO_4 в процессе выпаривания целесообразно не затягивать стадию образования густого белого дыма между добавлением порций HNO_3.

11.5 Слегка охлаждают колбу и добавляют 10 капель (0,5 см^3) H_2O_2. Нагревают до появления густых белых паров и при кипении осторожно по каплям добавляют 1 см^3 HNO_3. После выпаривания HNO_3 и повторного появления густых белых паров повторяют обработку H_2O_2 и HNO_3 до обесцвечивания обрабатываемой смеси, что указывает на полное окисление органического материала. Обычно достаточно четырех обработок. Фиксируют общее количество использованной H_2O_2 и затем используют такое же количество для каждого испытуемого образца и холостого опыта.

11.6 После завершения окисления колбу охлаждают, промывают входное отверстие и горловину небольшим объемом воды (5 см^3) и перемешивают содержимое колбы. Затем колбу возвращают на подставку и продолжают нагревание до появления густых белых паров. Для полного удаления следов H_2O_2 процедуру добавления воды и нагревания до густых белых паров повторяют несколько раз. (**Предупреждение** – Соблюдают осторожность при удалении следов H_2O_2 по процедуре 11.5, чтобы избежать потерь фосфора и предотвратить искажение цвета при фотометрическом определении фосфора по разделам 12–18).

12 Фотометрический (молибдованадиевый) метод

12.1 Область применения

Настоящий метод применяют для определение общего содержания фосфора менее 2 % масс. (см. примечание 6), вычисляемого в образцах, обработанных по процедуре кислотного окисления, приведенной в разделах 7–11.

Примечание 6 – При содержании фосфора не менее 2 % масс. испытания проводят по разделам 19–25.

13 Сущность метода

После окисления органического материала в испытуемом образце и количественного преобразования фосфора в фосфат-ион регулируют кислотность обрабатываемой смеси и разбавляют до необходимого объема. Добавляют растворы ванадата аммония и молибдата аммония в указанном порядке. Добавление раствора молибдата аммония к кислой смеси фосфата ванадия приводит к образованию молибдованадофосфорной гетерополикислоты желтого цвета. Несмотря на то, что точный состав молибдованадофосфорной кислоты не определен, было установлено, что растворы этого соединения, полученные при точном соблюдении определенных условий, соответствуют закону Бугера-Ламберта-Бера при измерении пропускания в области 420–470 нм в зависимости от содержания фосфора.

14 Аппаратура

14.1 Фотоэлектрический фотометр

Можно использовать спектрофотометр, обеспечивающий пропускание в области 430–460 нм с выделением спектральной полосы 5 нм. Прибор должен быть оснащен вспомогательным оборудованием для работы с кюветами с длиной оптического пути 1, 2 и 5 см и в наличии должен быть их запас. Можно использовать другие приборы, такие как фотоэлектрические фотометры с фильтром.

Примечание 7 – Допускается использовать визуальные цветовые сравнивающие устройства (компараторы) при отсутствии фотометра.

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 раствор до объема 1000 $см^3$. Перед применением фильтруют раствор.

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 (HNO_3 относительной плотностью 1,42) и доводят раствор до объема 1000 $см^3$.

15.3 Стандартный раствор фосфата, содержащий 0,1 мг Р в 1 $см^3$ раствора

Растворяют 0,4393 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) в воде и доводят раствор до объема 1000 $см^3$. Перед приготовлением раствора дигидрофосфат калия следует дважды перекристаллизовать и высушить под вакуумом.

15.4 Концентрированная серная кислота (H_2SO_4) относительной плотностью 1,84.

15.5 Образцы контроля качества (QC) представляют собой образцы одного или нескольких жидких нефтепродуктов, которые являются стабильными и представительными для анализируемых образцов. Образцы QC можно использовать для проверки правильности процесса испытания в соответствии с разделом 26.

16 Калибровка и стандартизация

16.1 В мерные колбы с притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$ помещают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 4,0; 8,0; 16,0; 24,0 и 32,0 $см^3$ стандартного раствора фосфата. Добавляют такое количество H_2SO_4 любой соответствующей концентрации, чтобы окончательная концентрация кислоты после доведения объема смеси до 100 $см^3$ составляла 0,5 н. Разбавляют до объема 55–60 $см^3$ водой, затем добавляют 10 $см^3$ раствора ванадата аммония, тщательно перемешивают смесь и добавляют 10 $см^3$ раствора молибдата аммония (строго в указанной последовательности). Доводят объем смеси до 100 $см^3$; закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Выдерживают не менее 45 мин, но не более 60 мин для проявления цвета.

16.2 Используя кювету с длиной оптического пути 1 см и установку длины волны на 460 нм, регулируют фотометр на снятие показаний пропускания 100 % по стандартному раствору с нулевым содержанием фосфата (холостая проба). Несмотря на то, что поглощение кювет обычно совпадает, для оптимальной работы рекомендуется выделить две кюветы, одну – для холостой пробы, а другую – для растворов стандарта или испытуемого образца. Измеряют пропускание для растворов с содержанием фосфора 0,4; 0,8; 1,6; 2,4 и 3,2 мг, которое должно находиться между 90 % и 20 % соответственно. После проведения измерений возвращаются к кювете с холостой пробой для подтверждения значения пропускания 100,0 % с точностью до 0,2 %. Повторяют измерения стандартных растворов и возвращаются к холостой пробе. Для каждого стандартного раствора получают три значения. На полулогарифмической бумаге строят калибровочный график зависимости среднеарифметического значения пропускания от содержания фосфора. В результате должна быть получена прямая линия.

16.3 Аналогичным способом строят калибровочные графики при длине волны 460 нм для кювет с длиной оптического пути 2 и 5 см, выбирая концентрации фосфора из серии стандартных

растворов, имеющих пропускание между 20 % и 90 %.

16.4 В заключение строят калибровочный график для кюветы с длиной оптического пути 5 см при длине волны 430 нм. При этой длине волны молибдованадофосфорная кислота имеет более высокую оптическую плотность, и полученная кривая будет иметь более крутой наклон. Наличие калибровки на второй длине волны обеспечивает двойное преимущество: 1 − повышенную чувствительность в области низких концентраций фосфора и 2 − независимое подтверждение результатов измерений, проведенных на длине волны 460 нм. Согласованность результатов измерений на обеих длинах волн является критерием отсутствия помех.

17 Проведение испытаний

17.1 К образцу в колбе Кьельдаля, охлажденному после разложения (см. 11.5), при визуальном наблюдении добавляют такое количество H_2SO_4, чтобы довести кислотность приблизительно до половины концентрации, присутствующей в начале процедуры окисления (см. 11.1). Этот этап не всегда используют (см. примечание 8). Охлаждают содержимое колбы и количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, используя примерно 50 $см^3$ воды. (**Предупреждение** – Следует соблюдать осторожность при добавлении воды к H_2SO_4. Рекомендуется добавлять воду медленно, небольшими порциями по стенке охлажденной колбы).

Примечание 8 – Кислотность раствора после окисления кислотой имеет важное значение, поскольку в нейтральном или слишком кислом растворе появляется мешающее определению фосфора оранжево-желтое окрашивание. Кислотность для появления характерного ожидаемого цвета должна соответствовать кислотности раствора H_2SO_4 концентрацией 0,4−0,6 н. Регулирование кислотности может не потребоваться при минимальных потерях H_2SO_4 на стадиях процедуры образования пара при кислотном окислении. Однако может возникнуть необходимость выпаривания H_2SO_4, чтобы довести кислотность раствора до значения оптимальной нормальности.

17.2 Добавляют по 10 $см^3$ раствора ванадата аммония (см. примечание 9) и раствора молибдата аммония. Важно добавлять эти растворы в указанном порядке, тщательно перемешивая смесь между добавлениями для обеспечения воспроизводимого состава комплексного соединения. Доводят объем смеси до 100 $см^3$, закрывают притертой стеклянной пробкой и тщательно перемешивают. Для появления окрашивания выдерживают не менее 45 мин, но не более 60 мин. Температуру этого раствора поддерживают в пределах 5 °С от температуры выполнения калибровки.

Примечание 9 – Полностью удаляют следы пероксида водорода, поскольку для появления максимальной окраски ванадиевого комплекса с пероксидом водорода необходимо незначительное количество перекиси водорода. Даже следовое количество H_2O_2 наблюдают по красновато-коричневому окрашиванию, получаемому при добавлении ванадата аммония. В таком случае образец бракуют, а этап окисления кислотой выполняют повторно на новом образце.

17.3 При наличии нерастворимого вещества порцию раствора переносят в пробирку для центрифугирования, центрифугируют со скоростью 1200 об/мин в течение 5 мин и декантируют чистую надосадочную жидкость в абсорбционную кювету. При необходимости порцию раствора можно очистить с помощью фильтрующего патрона. Не следует применять фильтровальную бумагу, т. к. на ней может адсорбироваться окрашенное комплексное соединение.

17.4 Если известно приблизительное содержание фосфора, следует выбрать абсорбционную кювету с такой длиной оптического пути, чтобы пропускание составляло от 25 % до 50 %. Для уменьшения погрешности фотометрического измерения следует выбрать такие условия, чтобы получаемые значения находились в пределах указанного диапазона. Если содержание фосфора неизвестно, то опытный аналитик может визуально выбрать наиболее подходящую для проведения анализа кювету. Если окраска испытуемых образцов слишком интенсивна для непосредственного снятия показаний, то соответствующую аликвоту испытуемого образца переносят в другую мерную колбу и разбавляют раствором холостой пробы, чтобы сохранить установленные концентрации всех реагентов. Измерения проводят при длине волны 460 нм, за исключением очень низких концентраций фосфора (менее 0,25 мг/100 $см^3$), измерения которых проводят при длине волны 430 нм. При снятии показаний раствора холостой пробы регулируют гальванометр на пропускание 100,0 %. Затем в световой пучок помещают кювету с образцом, считывают значение пропускания с точностью до 0,1 % и возвращаются к раствору холостой пробы, чтобы проверить исходную настройку; отклонение при этом не должно превышать 0,2 %. При необходимости повторно проводят регулировку на 100,0 %, получая не менее трех показаний на образцах. Расхождение не должно превышать 0,2 %. Для определения содержания фосфора по калибровочному графику используют среднеарифметическое значение этих показаний.

17.5 Итоговое холостое определение

Несмотря на то, что раствор холостой пробы используют при подготовке калибровочного графика, итоговое холостое определение следует выполнять с использованием образца белого масла, не содержащего фосфор. В такой холостой пробе фосфор должен отсутствовать.

18 Вычисления

Вычисляют содержание фосфора, % масс., по формуле

$$\text{Содержание фосфора} = ((P_s - P_b)\ D\ 100)/(1000\ S), \quad (1)$$

где P_s – содержание фосфора в испытуемом образце, определенное по калибровочному графику, мг;

P_b – содержание фосфора в итоговом холостом опыте, определенное по калибровочному графику, мг;

D – коэффициент разбавления, если использовали аликвоту (см. 17.4);

S – масса испытуемого образца.

19 Гравиметрический метод

19.1 Область применения

Настоящий метод устанавливает определение общего содержания фосфора 2 % масс. и более (см. примечание 10), вычисляемого на основании окисления кислотой исходного образца в соответствии с процедурой окисления по разделам 7–11.

Примечание 10 – При содержании фосфора менее 2 % масс. испытания проводят по разделам 12–18.

20 Сущность метода

После окисления органического материала в испытуемом образце и количественного превращения фосфора в фосфат-ион отделяют его от мешающих металлов осаждением в виде молибдофосфата аммония в растворе азотной кислоты. После получения аммиачного раствора фосфат-иона фосфор осаждают в виде магний-аммоний-фосфата, прокаливают и взвешивают полученный пирофосфат магния.

21 Аппаратура

21.1 Электрическая муфельная печь, обеспечивающая нагревание от 200 °С до 1100 °С и поддержание температуры (1050 ± 50) °С.

21.2 Фильтрующий тигель

Фарфоровые тигли вместимостью 25 $см^3$ с пористым дном, обеспечивающие удерживание мелкозернистого осадка[3)].

22 Реактивы

22.1 Концентрированный гидроксид аммония (NH_4OH) относительной плотностью 0,90.

22.2 Гидроксид аммония, раствор 3:5. Смешивают 3 объема концентрированного NH_4OH с 5 объемами воды.

22.3 Гидроксид аммония, раствор 1:24. Смешивают 1 объем концентрированного NH_4OH с 24 объемами воды.

22.4 Нитрат аммония (NH_4NO_3) кристаллический.

[3)] Подходящими являются тигель Selas № 3001 и тигель Гуча.

22.5 Раствор нитрата аммония

Растворяют 50 г кристаллического NH_4NO_3 в воде и доводят объем до 1000 $см^3$.

22.6 Концентрированная соляная кислота (HCl) относительной плотностью 1,19.

22.7 Магнезиальная смесь

Растворяют 50 г хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и 100 г хлорида аммония (NH_4Cl) в 500 $см^3$ воды, добавляют небольшой избыток NH_4OH и оставляют на ночь. Фильтруют, подкисляют соляной кислотой, доводят объем смеси до 1000 $см^3$.

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

Растворяют 0,5 г индикатора метилового красного в 300 $см^3$ спирта [95%-ный этиловый спирт или денатурированный спирт, соответствующий формуле № 3А по номенклатуре Бюро по контролю за оборотом алкоголя, табака и огнестрельного оружия (ATF)] и доводят раствор водой до объема 500 $см^3$.

22.9 Реактив молибдата аммония

Растворяют 100 г молибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в 400 $см^3$ воды. Добавляют 80 $см^3$ концентрированного NH_4OH (относительной плотностью 0,90) и при появлении осадка фильтруют. Смешивают 400 $см^3$ HNO_3 (относительной плотностью 1,42) с 600 $см^3$ воды. Реактив молибдата аммония готовят перед использованием из вышеуказанных растворов путем медленного добавления к 1 объему раствора молибдата аммония 2 объемов разбавленной HNO_3 при интенсивном перемешивании.

22.10 Азотная кислота, раствор 1:1

Смешивают равные объемы HNO_3 (относительной плотностью 1,42) и воды.

22.11 Образцы контроля качества (QC) представляют собой образцы одного или нескольких жидких нефтепродуктов, которые являются стабильными и представительными для анализируемых образцов. Образцы QC можно использовать для проверки правильности процесса испытания (см. раздел 26).

23 Проведение испытаний образцов, содержащих только щелочные металлы

23.1 Колбу Кьельдаля (см. 11.5) охлаждают, содержимое переносят в стакан вместимостью 400 $см^3$ и ополаскивают колбу небольшими порциями воды до получения объема раствора примерно 100 $см^3$. Кипятят раствор 5–10 мин, охлаждают до температуры окружающей среды и добавляют концентрированный NH_4OH до нейтральной реакции по метиловому красному. Подкисляют раствор HCl и добавляют еще 1 $см^3$ концентрированной HCl.

23.2 К полученному раствору медленно добавляют 20 $см^3$ магнезиальной смеси при непрерывном перемешивании и затем охлаждают раствор в бане со льдом до температуры ниже температуры окружающей среды. Затем медленно при непрерывном перемешивании добавляют концентрированный NH_4OH до щелочной реакции раствора. Перемешивание продолжают до образования основной части осадка (см. примечание 11), затем дополнительно добавляют 5 $см^3$ концентрированного NH_4OH и выдерживают осадок в течение ночи.

23.3 Полученный осадок фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтровальный тигель мелкой пористости, промывают разбавленным NH_4OH (1:24) и сушат в печи. Тигель с осадком помещают в холодную 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 в течение таких же периодов.

Примечание 11 – Для обеспечения максимальной точности результатов испытания сначала следует проверить технику осаждения на известных образцах неорганических соединений. Повторное осаждение иногда помогает получить более точные результаты.

24 Проведение испытаний образцов, содержащих не только щелочные металлы

24.1 Колбу Кьельдаля (см. 11.5) охлаждают, добавляют к содержимому 40–50 $см^3$ воды, охлаждают до температуры окружающей среды и полученный раствор фильтруют через беззольную бумагу средней пористости. Собирают фильтрат в широкогорлую колбу Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$, оснащенную стеклянной пробкой. Тщательно ополаскивают колбу Кьельдаля и фильтр водой, добавляя промывные воды к фильтрату, бумагу утилизируют. Кипятят раствор несколько минут и охлаждают до температуры окружающей среды. Добавляют концентрированный NH_4OH до нейтральной реакции по метиловому красному; затем добавляют HNO_3 (1:1) до изменения окрашивания на красный цвет. Раствор концентрируют или разбавляют приблизительно до объема 150 $см^3$.

24.2 Добавляют 15 г кристаллического NH_4NO_3 и перемешивают содержимое колбы круговыми движениями до полного растворения. Доводят температуру смеси до 35 °С – 40 °С и добавляют 240 $см^3$ свежеприготовленного реактива молибдата аммония. Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают ее содержимое 4–6 мин и выдерживают не менее 2 ч или, предпочтительно, оставляют на ночь. Содержимое колбы фильтруют через беззольную бумагу средней пористости. Промывают осадок раствором NH_4NO_3. Не переносят весь осадок из колбы на фильтр, его оставляют для последующей обработки. Осадок на фильтре промывают несколько раз раствором для промывки, при этом следят, чтобы уровень раствора не поднимался выше края бумаги в воронке, т. к. осадок имеет склонность к сползанию.

24.3 Помещают под воронку чистый стакан вместимостью 400 $см^3$ и растворяют осадок на бумаге с помощью NH_4OH (3:5). Осадок, оставшийся в колбе по 24.2, растворяют в небольшом количестве NH_4OH и переносят полученный раствор на фильтр. Колбу промывают четыре раза горячей водой, один раз NH_4OH (3:5) и еще один раз водой. Осадок, оставшийся на бумаге, утилизируют. Раствор упаривают до объема 90–100 $см^3$, подкисляют HCl и добавляют еще 1 $см^3$ HCl. Не следует обращать внимание на осадок молибдофосфата аммония, который может образоваться в этот момент.

24.4 К полученному раствору медленно добавляют 20 $см^3$ магнезиальной смеси при непрерывном перемешивании и затем охлаждают раствор в бане со льдом до температуры ниже температуры окружающей среды. Затем медленно при непрерывном перемешивании добавляют концентрированный NH_4OH до щелочной реакции раствора. Перемешивание продолжают до образования основной части осадка (см. примечание 11), затем дополнительно добавляют 5 $см^3$ концентрированного NH_4OH и выдерживают осадок в течение ночи.

24.5 Полученный осадок фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтровальный тигель мелкой пористости, промывают разбавленным NH_4OH (1:24) и сушат в печи. Тигель с осадком помещают в холодную 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 в течение таких же периодов.

25 Вычисления

Вычисляют содержание фосфора, % масс., по формуле

$$\text{Содержание фосфора} = (P\,27{,}84)/W, \qquad (2)$$

где P – масса пирофосфата магния, г;
W – масса использованного образца, г.

26 Контроль качества (QC)

26.1 Правильность работы прибора проверяют с помощью анализа образца QC (см. 10.5, 15.5 и 22.11).

26.1.1 Если для испытательного оборудования установлены протоколы контроля качества/обеспечения качества (QC/QA), их можно использовать для подтверждения достоверности результатов испытания.

26.1.2 Если для испытательного оборудования не установлены протоколы QC/QA, в качестве системы QC/QA можно использовать приложение X1.

27 Протокол испытаний

Записывают результаты испытаний с точностью до 0,1 % масс. с указанием обозначения настоящего стандарта.

28 Прецизионность и смещение

28.1 Отсутствуют данные, что прецизионность методов была получена в соответствии с принятыми в настоящее время руководствами.

28.2 Прецизионность методов испытаний была получена статистической обработкой результатов межлабораторных исследований.

28.2.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из 20:

- фотометрический метод – см. рисунок 1,
- гравиметрический метод – см. рисунок 2.

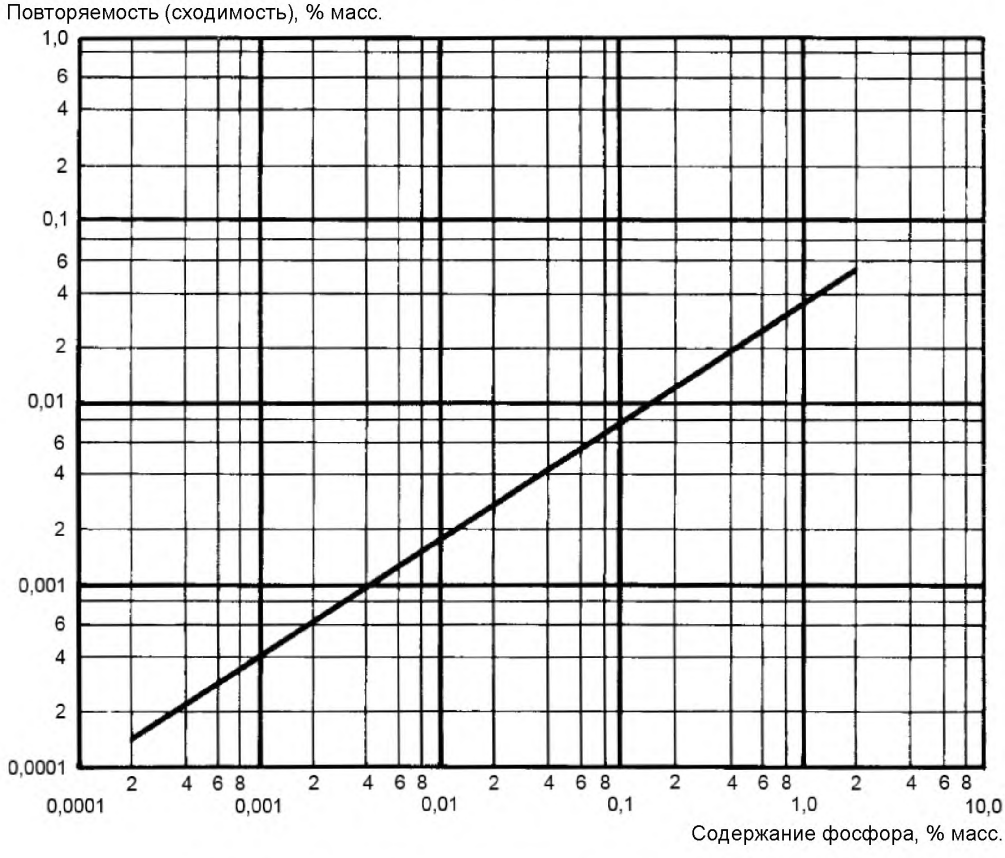

Рисунок 1 – Повторяемость (сходимость) результатов испытаний, полученных фотометрическим методом

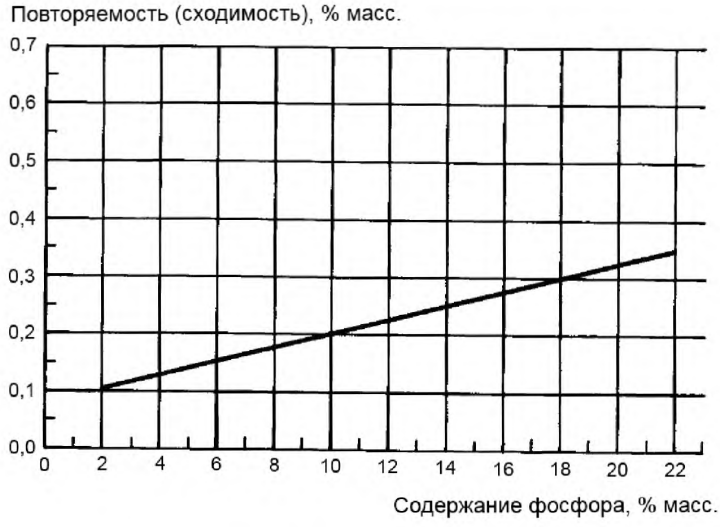

Рисунок 2 – Повторяемость (сходимость) результатов испытаний, полученных гравиметрическим методом

28.2.2 Воспроизводимость

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из 20:

- фотометрический метод – см. рисунок 3,
- гравиметрический метод – см. рисунок 4.

28.3 Смещение

Смещение настоящих методов испытаний не определено в связи с отсутствием соответствующего стандартного эталонного материала с известным содержанием фосфора в жидком нефтепродукте.

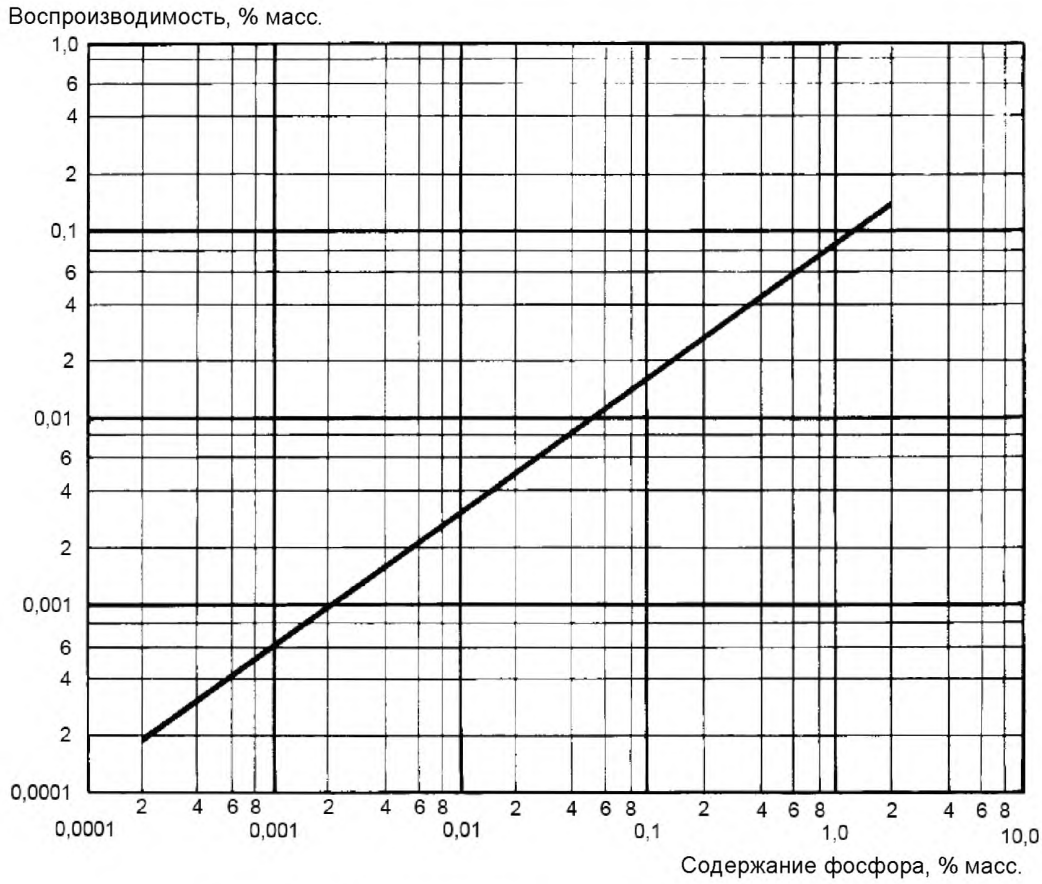

Рисунок 3 – Воспроизводимость результатов испытаний, полученных фотометрическим методом

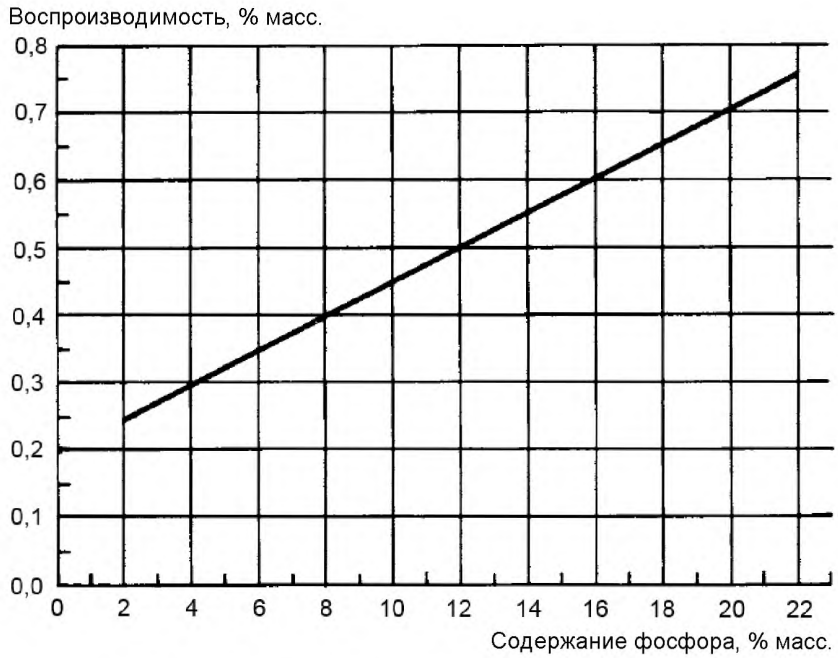

Рисунок 4 – Воспроизводимость результатов испытаний, полученных гравиметрическим методом

Приложение Х1
(справочное)

Контроль качества

Х1.1 Испытывая образец QC, подтверждают рабочие характеристики прибора или процедуры испытания

Х1.2 Перед проведением контроля процесса измерения пользователь должен определить среднее значение и контрольные пределы образца QC в соответствии с ASTM D 6299[4),5)].

Х1.3 Статус статистического контроля всего процесса испытания (см. ASTM D 6299)[4),5)] определяют по результатам испытаний образцов QC с помощью контрольных карт или другим статистически равноценным методом. При получении результатов, выпадающих из контрольных пределов, должны быть установлены основные причины, которые могут, но не обязательно, указывать на необходимость калибровки приборов.

Х1.4 При отсутствии определенных требований к частоте испытаний образца QC она зависит от критичности измеряемого параметра, стабильности процесса испытания и требований заказчика. Обычно испытание образца QC выполняют ежедневно. При ежедневном испытании большого количества образцов частоту испытаний образцов QC увеличивают. Если доказано, что испытания находятся под статистическим контролем, частоту испытаний образцов QC можно уменьшить. Прецизионность для образца QC должна соответствовать прецизионности настоящего метода для обеспечения качества результатов испытаний[5)].

Х1.5 Рекомендуется, чтобы тип обычно используемого образца QC, по возможности, был представительным для регулярно испытываемых материалов. Необходимо на предполагаемый период использования обеспечить достаточный запас материала образца QC, однородного и стабильного при предполагаемых условиях хранения.

[4)] MNL 7 Manual on presentation of data control chart analysis, 6th edition, ASTM International, W. Conshohocken, PA (Руководство по представлению данных анализа контрольных данных).

[5)] «TQA in the petroleum and lubricant testing laboratories» (Комплексное обеспечение качества в испытательных лабораториях нефтепродуктов и смазочных материалов). Можно получить при запросе в ASTM Headquarters.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам ASTM

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ASTM D 1193–06(2011) Спецификация на реактив воду	–	*
ASTM D 4057–12 Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов	–	*
ASTM D 4177–95(2010) Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов	–	*
ASTM D 6299–13 Практика применения статистических методов контроля качества и построения контрольных карт для оценки характеристик системы аналитических измерений	–	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

УДК 665.765+665.7.038:543.632.471:006.354 МКС 75.100 IDT

Ключевые слова: смазочные масла, присадки, фосфор, определение

Редактор *Р.С. Хартюнова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.С. Самарина*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 40 экз. Зак. 3728.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru