МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 3771— 2013

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение щелочного числа методом потенциометрического титрования хлорной кислотой

(ISO 3771:2011, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и 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

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 05 ноября 2013 г. № 61-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 3771:2011 Petroleum products – Determination of base number – Perchloric acid potentiometric titration method (Нефтепродукты. Определение щелочного числа. Метод потенциометрического титрования хлорной кислотой).

Международный стандарт разработан техническим комитетом ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en)

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

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия - идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 700-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 3771—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 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, 2014

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ
Определение щелочного числа методом потенциометрического титрования хлорной кислотой

Petroleum products. Determination of base number method potentiometric titration with perchloric acid

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения (А и В) щелочных компонентов в нефтепродуктах потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Компоненты, которые могут иметь щелочные свойства, включают органические и неорганические щелочи, аминосодержащие соединения, соли слабых кислот (например, мыла), основные соли поликислотных оснований и соли тяжелых металлов.

Стандарт устанавливает два метода определения (А и В) с использованием разных объемов растворов для титрования и масс испытуемых образцов.

Диапазоны значений щелочных чисел, для которых установлена прецизионность:

свежие масла – от 3 до 45;

присадки – от 5 до 45;

отработанные масла – от 3 до 30.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный документ. Для датированной ссылки применяют только указанное издание ссылочного документа.

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use - Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного использования. Спецификация и методы испытаний)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **щелочное число** (base number): Количество хлорной кислоты, выраженное эквивалентным количеством миллиграммов KOH, необходимое для титрования 1 грамма образца, растворенного в соответствующем растворителе, до точки перегиба как установлено в настоящем стандарте.

4 Сущность метода

4.1 Растворяют образец в обезвоженной смеси толуола, ацетона и ледяной уксусной кислоты. Затем титруют стандартным раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, приготовленным объемным способом, с использованием потенциометрического титрометра. Используют комбинацию из стеклянного индикаторного электрода и сравнительного электрода серебряный/хлорсеребряный (6.2). Строят график зависимости показаний прибора от соответствующих объемов растворителя для титрования, за конечную точку титрования принимают точку перегиба на полученной кривой.

5 Реактивы

Используют реактивы квалификации ч. д. а и воду, эквивалентную классу 3 по ISO 3696.

5.1 Уксусная ледяная кислота (CH_3COOH).

5.2 Уксусный ангидрид [$(CH_3–CO)_2O$].

5.3 Толуол.

5.4 Ацетон.

5.5 Трис(гидроксиметил) аминометан ($C_4H_{11}NO_3$).

5.6 Гидрофталат калия ($KHC_8H_4O_4$).

5.7 Тетраэтиламоний бромид 0,4 моль/л используют в качестве безводного электролита в электроде в соответствии с инструкцией изготовителя. Применяют раствор (0,4 моль/л) тетраэтиламония бромида в этиленгликоле.

5.8 Литий хлористый (LiCl)

Изготовители электродов альтернативно рекомендуют насыщенный раствор LiCl в 96%-ном денатурированном этаноле. Растворяют 70 г LiCl в 500 мл этанола при температуре окружающей среды при перемешивании в течение нескольких часов.

5.9 Растворитель для титровании

Добавляют шесть объемов толуола (5.3) к трем объемам уксусной кислоты (5.1) и к одному объему ацетона (5.4).

5.10 Хлорная кислота $HClO_4$, стандартный 0,1 моль/л раствор в уксусной кислоте, имеющийся в продаже.

5.10.1 При необходимости можно получить с использованием концентрированной хлорной кислоты ($HClO_4$), уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Хлорная кислота доступна в разных концентрациях, требуемое количество уксусного ангидрида зависит от его концентрации. В таблице 1 приведены способы разбавления хлорной кислоты в зависимости от ее концентрации. При приготовлении смеси сначала растворяют соответствующее количество хлорной кислоты в 500 мл уксусной кислоты, добавляют соответствующее количество уксусного ангидрида и доводят раствор уксусной кислотой до метки 1000 мл. Перед стандартизацией раствор выдерживают в течение 24 ч.

Предупреждение – Раствор хлорной кислоты безвреден в условиях испытаний, однако обезвоженная или подогретая концентрированная хлорная кислота является мощным окислителем. Следует избегать контакта с органическими веществами в условиях, которые могут привести к последующей сушке или нагреванию. Пролитый раствор необходимо немедленно вымыть и тщательно промыть водой.

Примечание – Для предотвращения ацетилирования любых первичных или вторичных аминов, которые могут присутствовать в испытуемых образцах, необходимо избегать добавления избыточного количества уксусного ангидрида.

Таблица 1 – Объемы разбавления хлорной кислоты и уксусного ангидрида в зависимости от концентрации хлорной кислоты

Концентрация хлорной кислоты, % масс.[a)]	Добавляемый объем хлорной кислоты, $см^3$	Добавляемый объем уксусного ангидрида, $см^3$
От 70 до 72 включ.	8,5	30
« 60 « 62 «	10,2	35
57	11,8	40

[a)] В настоящем стандарте массовую долю вещества обозначают % масс.

5.10.2 Стандартизация может быть проведена с использованием трис(гидроксиметил) аминометана (5.5) или гидрофталата калия (5.6), как описано ниже. Вместо стандартизованных растворов можно использовать имеющиеся в продаже сертифицированные растворы.

а) Метод А с использованием трис(гидроксиметил) аминометана (5.5)

При температуре окружающей среды выдерживают в эксикаторе с силикагелем сухой трис(гидроксиметил) аминометан не менее 24 ч. Взвешивают 0,05 г трис(гидроксиметил) аминометана с точностью до 0,1 мг и растворяют в 60 мл уксусной кислоты. Титруют хлорной кислотой (5.10) с использованием системы электродов и методов, указанных в 8.1 – 8.4 и 9.3 – 9.6. Получают конечную точку титрования по методу, используемому для определения щелочного числа (10.1). Титр устанавливают каждый раз для нового титрующего раствора или не реже одного раза в неделю.

б) Метод В с использованием гидрофталата калия (5.6)

Сушат порцию гидрофталата калия (5.6) в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 2 ч, затем охлаждают в эксикаторе.

Отбирают 0,1 г – 0,2 г вторичного кислого фталата калия, взвешенного с точностью до 0,1 мг, и тщательно растворяют в 60 мл уксусной кислоты (5.1).

Титруют хлорной кислотой (5.10.1) соответствующим методом (см. метод А). Титр устанавливают каждый раз для нового титрующего раствора или не реже одного раза в неделю.

5.10.3 Вычисление концентрации

а) Метод А с использованием трис(гидроксиметил) аминометана (5.5)

Вычисляют концентрацию раствора хлорной кислоты $C_{0(Tris)}$, моль/л, по формуле

$$C_{0(\mathrm{Tris})} = \frac{m_{\mathrm{Tris}}\, f_c}{121{,}14\, V_{\mathrm{pa}}}, \qquad (1)$$

где m_{Tris} – масса трис(гидроксиметил) аминометана (5.5), мг;

f_c – поправочный коэффициент, который вычисляется по концентрации, приведенной в сертификате, разделенной на 100;

121,14 – молярная масса трис(гидроксиметил) аминометана (5.5), мг/ммоль;

V_{pa} – объем раствора хлорной кислоты, мл.

b) Метод В с использованием гидрофталата калия (5.6)

Вычисляют концентрацию раствора хлорной кислоты $C_{0(KHP)}$, моль/л, по формуле

$$C_{0(\mathrm{KHP})} = \frac{m_{\mathrm{KHP}}\, f_c}{204{,}22\, V_{\mathrm{pa}}} \qquad (2)$$

где m_{KHP} – масса гидрофталата калия (5,6), мг;

f_c – поправочный коэффициент, который вычисляется по концентрации, приведенной в сертификате, разделенной на 100;

204,22 – молярная масса гидрофталата калия (5.6), мг/ммоль;

V_{pa} – объем раствора хлорной кислоты, мл.

6 Аппаратура

Для проведения испытания используют стандартную лабораторную аппаратуру и следующее оборудование.

6.1 Потенциометрический титрометр с микропроцессорным управлением системы титрования и автоматической бюреткой, обеспечивающими быстрое и надежное титрование при проведении ежедневных испытаний. Они автоматически выполняют титрование, построение и оценку кривой титрования. Для обеспечения требуемой точности автоматическая бюретка должна иметь точность не менее 1/5000 фактического рабочего объема цилиндра. Титрование хлорной кислотой (0,1 моль/л) может быть выполнено равными объемными долями (постепенно возрастающее) или в зависимости от построения кривой переменным шагом в объеме (динамическое). Пригодны оба метода дозирования, однако оптимальное распределение точек измерения может быть достигнуто при динамическом титровании. Необходимо следовать рекомендациям изготовителя аппаратуры при регулировке параметров титрования.

6.2 Комбинация из стеклянного индикаторного электрода и сравнительного электрода серебряный/хлорсеребряный для измерения в безводных средах. При использовании pH-электродов в водной среде часто источниками проблем (помехи, колебания сигналов, вялая реакция регулировки) являются электростатические помехи. Чтобы свести к минимуму их воздействие и одновременно повысить точность и надежность измерений, стеклянный pH-электрод должен соответствовать следующим требованиям. Используют комбинированный электрод с низким сопротивлением мембраны (100 МОм – 200 МОм). Встроенный электрод сравнения должен иметь гибкую муфту мембраны для облегчения ее очистки. Это гарантирует минимальное сопротивление мембраны электрода сравнения и надежную защиту электрода. Электрод сравнения также должен иметь обозначение «серебряный/хлорсеребряный». Электрод должен иметь внутреннюю защиту, чтобы электростатический эффект не зависел от уровня электролитов (5.7 и 5.8).

6.3 Механическая или электрическая мешалка с регулируемым числом оборотов, пропеллерная или лопастная из химически инертного материала. Электрическая мешалка должна быть заземлена таким образом, чтобы при включении или отключении питания электродвигателя не происходило изменения показаний измерительного прибора в процессе титрования. Магнитную мешалку с перемешивающим стержнем можно использовать при условии соответствия указанным выше условиям.

6.4 Высокий стакан для титрования соответствующего объема.

6.5 Стенд для титрования, обеспечивающий установку и закрепление стакана, электродов, мешалки и бюретки.

Примечание – Рекомендуется использовать штатив, позволяющий удалять химический стакан без изменения положения электродов, бюретки и мешалки.

6.6 Весы с точностью взвешивания до 0,001 г для значений щелочных чисел не более 30 и с точностью до 0,0001 г – для значений щелочных чисел не менее 30.

7 Подготовка образца

Образец для испытаний должен быть представительным, поскольку любой осадок может быть кислым или щелочным, или абсорбированным кислотным или щелочным веществом из жидкой фазы.

Примечание – При необходимости для облегчения смешивания лабораторные образцы можно нагревать до 60 ° С. Отработанные масла энергично встряхивают для обеспечения однородности перед приготовлением образца для испытания.

8 Подготовка системы электродов

8.1 Подготовка электродов

Снимают крышку с заливной горловины электродов. Убеждаются, что втулка из пришлифованного стекла нажатием вверх или вниз плотно встала на место (в зависимости от типа электрода). Слегка поворачивают втулку и аккуратно вставляют ее снова. Добавляют нескольких капель электролита для промывки поверхности пришлифованного стекла и смачивания поверхности пришлифованных поверхностей. Заливают электролит до поверхности горловины.

В дополнение к своей основной функции, электролит обеспечивает защиту от внешних электрических помех. При использовании безводных растворителей pH-электроды особенно чувствительны к помехам. Поэтому очень важно, чтобы уровень электролита был как можно более высоким. Измерение и титрование проводят только при удаленной пробке.

Предварительно обрабатывают новые электроды. Была установлена эффективность погружения новых электродов в смесь растворителей на 12 ч. Так же обрабатывают электроды, которые используются в водной среде (см. 8.3).

8.2 Хранение электродов

Перед длительным хранением электрод тщательно очищают и хранят в том же электролите, который используют для его наполнения. При хранении заливное отверстие электрода должно быть закрытым.

8.3 Испытание электродов

Если рабочие характеристики электрода вызывают сомнения, например при установлении титра, испытывают электрод с использованием буферного раствора, например, с помощью стандартного pH буферного раствора (pH 4 и pH 7). Так как электрод является pH-электродом для кислотного/щелочного титрования, испытание отличается от стандартного испытания электрода. Титрометром (или pH-метром) определяют разность потенциалов между показаниями прибора для двух буферных растворов с pH 4 и pH 7, используя мВ диапазон. Правильные рабочие характеристики электрода дадут разность не менее 150 мВ (50 мВ/ΔpH).

После этого электрод готовят к проведению испытания (см. 8.1).

8.4 Очистка электродов

После титрования тщательно промывают электрод растворителем (было признано эффективным промывание толуолом, петролейным эфиром и затем вновь толуолом). После очистки электрод не должен иметь масляную пленку. Погружение электрода и автоматическая очистка эффективны с разными доступными автоматическими пробоотборниками.

9 Проведение испытания

Выбирают массу образца таким образом, чтобы до достижения точки перегиба кривой титрования было израсходовано приблизительно 5 $см^3$ раствора хлорной кислоты. В таблице 2 приведена масса образца для испытания в зависимости от значения общего щелочного числа (3.1).

Таблица 2 – Масса образца для испытания в зависимости от значения общего щелочного числа

Значение общего щелочного числа	Масса образца для испытания, г	Точность взвешивания, мг
От 3 до 15 включ.	2,00	1,0
Св. 15 до 30 включ.	1,00	1,0
Св. 30 до 45 включ.	0,25	0,1
Пример – Значении общего щелочное числа 10 соответствует примерно 2 г образца для испытания.		

9.2 Приготовление раствора образца для испытания

Растворяют образец для испытания, добавляя при перемешивании (6.3) от 60 до 100 см^3 растворителя для титрования (5.9). Образцы трудно растворимых масел можно растворить при дополнительном перемешивании.

9.3 Подготовка аппаратуры

Готовят электроды по 8.1. Помещают электроды в раствор для испытания таким образом, чтобы нижний бортик пришлифованной муфты был погружен в раствор.

Помещают электрод в стакан с раствором ближе к стенке для обеспечения прохождения достаточного потока. Помещают кончик бюретки так, чтобы титруемый раствор не касался его. Энергично перемешивают раствор, не допуская вовлечения воздуха. Заполняют бюретку раствором хлорной кислоты концентрацией

0,1 моль/л, не допуская попадания воздушных пузырьков.

9.4 Титрование

9.4.1 Динамическое титрование

Динамическое титрование (см. 6.1) более эффективно. Характеристики аппаратуры отличаются в зависимости от изготовителя (см. рекомендации изготовителя). Были опробованы примеры, приведенные в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Примеры титрования

Пример 1 – пошаговое титрование		Пример 2 – динамического титрования	
Приращение объема, не менее	10 мкл	Разность объемов ΔV, не более	0,01 мл
Дрейф измерения	10 мВ/мин	Тип измерения d*E*/d*t*	1/6 мВ/с
Время ожидания	20 с	Время ожидания, t_{max}, не более	20 с
Объем, не более	8 мл	Объем до прекращения титрования	8 мл
Критерий конечной точки титрования	15 мВ	Предельное значение для первой производной	15 мВ

9.4.2 Пошаговое титрование

Пошаговое титрование – в соответствии с рекомендациями изготовителя аппаратуры.

9.5 Очистка аппаратуры

Аппаратуру очищают в соответствии с рекомендациями изготовителя (см. также 8.4).

9.6 Холостое определение

Для каждой серии образцов холостое титрование проводят с использованием рекомендуемого количества растворителя для титрования (5.9), обусловленного системой электродов. Холостое определение является обязательным для каждой новой партии растворителя. Обычно результат холостого определения незначительный и его не учитывают.

10 Вычисление щелочного числа

10.1 Конечная точка потенциометрического титрования находится на середине перегиба полученной кривой титрования. Современные аппараты для титрования определяют перегиб автоматически. Выполняют рекомендации изготовителя. Так как при определении общего щелочного числа регистрируют сумму щелочных компонентов, не регистрируют потенциал нескольких конечных точек. Рекомендуется завершать титрование только по истечении ранее установленного максимального объема, чтобы избежать преждевременного окончания титрования. При наличии нескольких конечных точек титрования используют четко выраженную последнюю точку. Следует использовать дифференциал первого порядка, который предусмотрен в аппаратах нового поколения.

10.2 Вычисляют общее щелочное число w_{BN}, мг КОН/г испытуемого образца, по формуле

$$w_{BN} = \frac{56{,}1\left[c_0\left(V_2 - V_1\right)\right]}{m_S}, \qquad (3)$$

где c_0 – концентрация хлорной кислоты (5.10), определенная по формуле (1) или (2), моль/л;

V_2 – объем хлорной кислоты (5.10), использованный для титрования испытуемого образца в точке перегиба на кривой титрования, мл;

V_1 – объем хлорной кислоты (5,10), использованный для титрования холостого раствора (см. 9.6) в точке перегиба на кривой титрования, мл;

56,1 – молярная масса гидроксида калия, мг/ммоль;

m_S – масса испытуемого образца, г.

11 Оформление результатов

Регистрируют щелочное число w_{BN}, вычисленное по 10.2, с точностью до 0,1 мг КОН/г испытуемого образца.

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Прецизионность метода, полученная при статистическом анализе результатов межлабораторных испытаний, приведена в 12.2 и 12.3.

12.2 Повторяемость *r*

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном материале при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать среднее значение двух испытаний, %, более чем на значение, приведенное в таблице 4 (повторяемость), только в одном случае из двадцати.

Таблица 4 – Повторяемость

Испытуемый образец	Щелочное число w_{BN}, мг КОН/г образца	Повторяемость, %
Свежие масла и присадки	От 3 до 20 включ.	5
	Свыше 20	3
Отработанные масла	От 3 до 20 включ.	5
	Свыше 20	5

12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение двух единичных и независимых результатов, полученных разными операторами в разных лабораториях на идентичном материале при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать среднее значение двух испытаний, %, более чем на значение, приведенное в таблице 5 (воспроизводимость), только в одном случае из двадцати.

Таблица 5 – Воспроизводимость

Испытуемый образец	Щелочное число w_{BN}, мг КОН/г образца	Воспроизводимость, %
Свежие масла и присадки	От 3 до 20 включ.	10
	Свыше 20	6
Отработанные масла	От 3 до 20 включ.	15
	Свыше 20	15

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) полную идентификацию испытуемого продукта;

b) обозначение настоящего стандарта;

c) результаты испытаний (раздел 11);

d) любое отклонение от методики настоящего стандарта;

e) дату проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3696:1987 Вода для аналитического лабораторного использования. Спецификация и методы испытаний.	–	*
* 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 665.7:543.554.2:006.354 МКС 75.080 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, щелочное число, потенциометрическое титрование, хлорная кислота

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,40. Тираж 53 экз. Зак. 3264.

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