МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32328—
2013**

НЕФТЕПРОДУКТЫ И СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Определение кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором

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 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 № 61-П от 5 ноября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

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

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 974—12 Standard test method for acid and base number by color-indicator titration (Стандартный метод определения кислотного и щелочного числа титрованием с цветным индикатором»)

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

Перевод с английского языка (en).

Наименование настоящего межгосударственного 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 Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 677-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32328—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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ И СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Определение кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором

Petroleum products and lubricants. Determination of acid and base numbers by color-indicator titration

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения кислотных или щелочных компонентов (примечание 1) в нефтепродуктах[1] и смазочных материалах, растворимых или слабо растворимых в смесях толуола и обезвоженного изопропилового спирта. Настоящий стандарт можно применять для определения кислот и щелочей с константой диссоциации в воде более 10^{-9} и очень слабых кислот или щелочей с константой диссоциации менее 10^{-9}. Соли могут оказывать влияние на определение, если их константы диссоциации более 10^{-9}.

Примечание 1 – В свежих и отработанных маслах компоненты, которым свойственны кислотные характеристики, включают органические и неорганические кислоты, сложные эфиры, фенольные соединения, лактоны, смолы, соли тяжелых металлов и присадки, такие как ингибиторы и детергенты. Компоненты, обладающие щелочными свойствами, включают органические и неорганические основания, аминосоединения, соли слабых кислот (мыла), основные соли многоатомных оснований, соли тяжелых металлов и такие присадки как ингибиторы и детергенты.

Примечание 2 – Настоящий стандарт не применяют для определения щелочных компонентов ряда смазочных масел с присадками щелочного типа. Для этой цели можно использовать ASTM D 4739.

1.2 Настоящий стандарт можно использовать для определения изменений масла при эксплуатации в условиях окисления. Несмотря на титрование в равновесных условиях, настоящим методом нельзя определить абсолютное значение кислотности или щелочности, которое можно использовать для прогнозирования работы масла при эксплуатации. Зависимость коррозии подшипников от кислотного числа не установлена.

Примечание 3 – Смазочно-охлаждающие жидкости, антикоррозионные масла, а также аналогичные компаундированные масла или масла очень темного цвета, кислотное число которых не может быть определено по настоящему методу из-за невозможности определения конечной точки при титровании с цветным индикатором, можно испытывать по ASTM D 664. Значение кислотного числа, полученное с использованием цветного индикатора, не соответствует значению, полученному по ASTM D 664; значение щелочного числа, полученное с использованием цветного индикатора, не соответствует значению, полученному по ASTM D 4739, однако значения должны быть одного порядка.

1.3 Значения в единицах системы 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] В случае применения данной методики к электроизоляционным маслам см. ASTM D 117.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения)[2].

ASTM D 117 Guide for sampling, test methods and specifications for electrical insulating oils of petroleum origin (Руководство по отбору проб, методам испытаний и спецификаций электроизоляционных масел нефтяного происхождения)

ASTM D 664 Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration (Метод определения кислотного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием)

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

ASTM D 4175 Terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants (Терминология, относящаяся к нефти, нефтепродуктам и смазочным материалам)

ASTM D 4739 Test method for base number determination by potentiometric titration (Метод определения щелочного числа потенциометрическим титрованием)

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Общие термины

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.

3.1.1.1 Пояснение

В настоящем методе индикатором является п-нафтолбензеин, титруемый до зеленого/зеленокоричневого цвета в конечной точке титрования в растворителе толуол-вода-изопропанол.

3.1.2 **щелочное число** (base number): Количество кислоты, в миллиграммах гидроксида калия на грамм образца, необходимое для титрования пробы в определенном растворителе до конечной точки титрования с использованием определенной системы детектирования.

3.1.2.1 Пояснение

В настоящем методе индикатором является п-нафтолбензеин, который при титровании в растворителе толуол-вода-изопропанол приобретает оранжевый цвет в конечной точке титрования.

3.1.3 **отработанное масло** (used oil): Любое масло, которое находилось в узле работавшего или не работавшего оборудования (например, двигателе, коробке передач, трансформаторе или турбине) (ASTM D 4175).

3.2 Термин, специфичный для настоящего стандарта

3.2.1 **кислотное число сильных кислот** (strong acid number): Количество щелочи, в миллиграммах гидроксида калия на грамм образа, необходимое для титрования горячего водного экстракта образца до золотисто-коричневого цвета в конечной точке титрования с использованием индикатора метилового оранжевого.

[2] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM gost.e-ecolog.ru лужбе по работе с клиентами ASTM на сайте gost.e-ecolog.ru нформационном томе ежегодного сборника стандартов ASTM (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов на странице сайта.

4 Сущность метода

4.1 Для определения кислотного или щелочного числа растворяют образец в смеси толуола и обезвоженного изопропилового спирта, полученный однофазный раствор титруют при комнатной температуре стандартными спиртовыми растворами щелочи или кислоты соответственно до конечной точки титрования, которую определяют по изменению цвета введенного раствора п-нафтолбензеина (оранжевый – в кислом и зелено-коричневый – в щелочном). Для определения кислотного числа сильных кислот отдельную порцию образца экстрагируют горячей водой и титруют водный экстракт раствором гидроксида калия, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый.

5 Назначение и применение

5.1 Свежие или отработанные нефтепродукты могут содержать щелочные или кислотные компоненты, присутствующие в виде присадок или продуктов разложения, такие как продукты окисления, образовавшиеся при эксплуатации. Относительное количество таких веществ может быть определено титрованием кислотами или щелочами. Значение, выраженное как кислотное или щелочное число, является показателем количества соответственно кислотных или щелочных веществ в масле в условиях испытания. Его используют также для контроля качества композиций смазочных масел. Иногда оно также используется как показатель разложения смазочного масла при эксплуатации. Предельные отклонения значения кислотного числа устанавливают эмпирически.

5.2 Учитывая разнообразие продуктов окисления, оказывающих влияние на кислотное число, и разные коррозионные свойства органических кислот, метод не может быть использован для прогнозирования коррозионной активности масла в условиях эксплуатации. Не установлена зависимость коррозионного воздействия на металлы от значения кислотного числа масел.

6 Аппаратура

6.1 Бюретки:
- градуированная бюретка вместимостью 50 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$;
- радуированная бюретка вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,05 $см^3$;
- градуированная бюретка вместимостью 5 $см^3$ с ценой деления 0,02 $см^3$.

Примечание 4 – Можно использовать автоматические бюретки, обеспечивающие подачу титрующего раствора порциями не более 0,05 $см^3$, однако прецизионность была установлена с использованием ручных бюреток.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Для испытания применяют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, это означает, что все реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций комитета по аналитическим реактивам Американского химического обществ.[1] Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что их использование не снизит точность результатов испытания.

7.2 Чистота воды

Используют воду типов I, II или III по ASTM D 1193.

7.3 Изопропиловый обезвоженный спирт (2-пропанол) с содержанием воды не более 0,9 %.
Предупреждение – Воспламеняющийся.

7.4 Стандартный спиртовой раствор соляной кислоты (0,1 М)

Смешивают 9 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (HCl, удельный вес 1,19) (**Предупреждение** – Соляная кислота коррозионно-агрессивна, пары вызывают раздражение) с 1000 $см^3$ обезвоженного изопропилового спирта. Периодически проводят стандартизацию раствора электрометри-

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

ческим титрованием 8 $см^3$ (точно отмеренных) 0,1 М спиртового раствора КОН, разбавленных в 125 $см^3$ воды, не содержащей диоксид углерода для обнаружения изменение молярности на значение 0,0005 М (см. примечание 6). При использовании для стандартизации электрометрического титрования конечная точка титрования должна представлять собой хорошо определяемую точку изгиба, наиболее близкую к значению напряжения титратора для кислого буферного раствора. Если для стандартизации применяется колориметрическое титрование, титруют с индикатором метиловым оранжевым до первого появления стабильного оранжевого цвета.

Примечание 5 – Допускается использовать имеющиеся в продаже реактивы, соответствующие требованиям 7.1.

Примечание 6 – Для упрощения расчетов стандартные растворы КОН и HCl могут быть приготовлены таким образом, чтобы 1,00 $см^3$ был эквивалентен 5,00 мг КОН. Растворы КОН и HCl можно соответственно заменить растворами гидроксида натрия (NaOH) и серной кислоты H_2SO_4.

7.5 Раствор индикатора метилового оранжевого

Растворяют 0,1 г метилового оранжевого в 100 $см^3$ воды.

7.6 Раствор индикатора п-нафтолбензеина

Индикатор п-нафтолбензеин должен соответствовать требованиям, приведенным в приложении А1. Готовят раствор, содержащий (10,00 ± 0,01) г п-нафтолбензеина в 1 $дм^3$ растворителя для титрования.

7.7 Стандартный спиртовой раствор гидроксида калия (0,1 М)

В коническую колбу вместимостью 2 $дм^3$ помещают 6 г твердой КОН (**Предупреждение** – Сильно разъедает ткани тела) и приблизительно 1 $дм^3$ обезвоженного изопропилового спирта. Осторожно кипятят смесь 10 – 15 мин, не допуская образования слежавшегося осадка на дне колбы. Добавляют не менее 2 г гидроксида бария $Ba(OH)_2$ (**Предупреждение** – Ядовит при попадании внутрь, сильная щелочь, вызывает сильное раздражение, приводящее к дерматиту) и снова осторожно кипятят 5 – 10 мин. Охлаждают до комнатной температуры, выдерживают несколько часов и фильтруют отстоявшуюся жидкость через фильтровальную воронку из мелкопористого спеченного стекла или фарфора; во время фильтрования избегают излишнего воздействия диоксида углерода (CO_2). Хранят раствор в химически стойкой бутыли с дозатором, защищенной предохранительной трубкой, содержащей натровую известь или неволокнистый силикатный натриевый абсорбент (аскарит, карбосорб или индекарб), не допуская контакта с корковой или резиновой пробкой и омыляемой смазкой запорного крана.

7.7.1 Стандартизация раствора гидроксида калия

Для обнаружения изменения молярности на значение 0,0005 М периодически проводят стандартизацию раствора гидроксида калия. Для этого взвешивают 0,2 г предварительно высушенного не менее 1 ч при температуре (110 ± 1) °С кислого фталата калия с точностью до 0,1 мг и растворяют в (40 ± 1) $см^3$ воды, не содержащей CO_2. Титруют спиртовым раствором гидроксида калия до одной из следующих конечных точек:

a) при электрометрическом титровании титруют до хорошо определяемой точки изгиба при напряжении, соответствующем напряжению щелочного буферного раствора, или

b) при колориметрическом титровании добавляют шесть капель раствора индикатора фенолфталеина и титруют до появления устойчивой розовой окраски.

Выполняют холостое титрование воды, используемой для растворения кислого фталата калия. Вычисляют молярность гидроксида калия по формуле

$$\text{Молярность} = \frac{W_p}{204{,}23} \frac{1000}{V - V_b}, \quad (1)$$

где W_p – масса кислого фталата калия, г;

204,23 – молекулярная масса кислого фталата калия, г/моль;

V – объем раствора, использованного для титрования соли до характерной конечной точки титрования, $см^3$;

V_b – объем раствора, использованного для холостого титрования, $см^3$.

7.7.2 Растворяют твердый фенолфталеин в воде, свободной от CO_2 и этанола, в соотношении 1:1 для получения раствора фенолфталеина (0,10 ± 0,01) % масс.

Примечание 7 – Допускается использовать имеющиеся в продаже реактивы, соответствующие требованиям 7.1.

Примечание 8 – Учитывая относительно высокий коэффициент объемного расширения органических жидкостей таких, как изопропиловый спирт, стандартизацию стандартных спиртовых растворов следует проводить при температуре, близкой к температуре титрования образцов.

7.8 Растворитель для титрования

Растворитель для титрования готовят смешиванием толуола, воды и обезвоженного изопропилового спирта в соотношении 100:1:99.

8 Подготовка проб отработанного масла

8.1 Строго соблюдают методику отбора проб, изложенную в 8.2, т. к. осадок является кислотным или щелочным или адсорбирует кислотное или щелочное вещество из пробы. Не допускается использовать непредставительную пробу.

8.2 Образец отработанного масла (см. примечание 9) нагревают при перемешивании в исходном контейнере до температуры (60 ± 5) °С и получения однородной смеси (см. примечание 10). Если использовали исходный контейнер из непрозрачного материала или заполненный более чем на три четверти вместимости, пробу переносят в бутыль из прозрачного стекла, вместимость которой не менее чем на одну треть больше объема образца. Осадок полностью переносят из первоначального контейнера в бутыль при энергичном перемешивании порции образца в первоначальном контейнере. После суспендирования осадка, образец или соответствующую аликвоту фильтруют через сетчатый фильтр размером пор 100 меш для удаления крупных частиц (см. примечание 9).

Примечание 9 – Если визуально в пробе не обнаружен осадок, процедуру нагревания, изложенную в 8.2, можно не проводить.

Примечание 10 – Поскольку при хранении свойства отработанного масла могут значительно изменяться, испытания образцов проводят по возможности быстро после извлечения масла из смазочной системы, при этом регистрируют даты отбора проб и проведения испытания.

9 Определение кислотного числа

9.1 В колбу Эрленмейра или химический стакан соответствующей вместимости помещают взвешенную пробу массой, указанной в таблице 1. Добавляют 100 см^3 растворителя для титрования и 0,5 см^3 раствора индикатора и, не закрывая, перемешивают до полного растворения образца. Если получают смесь желто-оранжевого цвета, действуют по 9.2, если смесь имеет зеленый или зеленочерный цвет, действуют в соответствии с разделом 10.

Примечание 11 – При проведении анализа можно перед добавлением пробы предварительно смешать индикатор с растворителем для титрования.

Таблица 1 – Масса пробы[A)]

Значение кислотного или щелочного числа	Масса пробы, г	Точность взвешивания, г
Свежие или светлые масла		
От 0,0 до 3,0 включ. Св. 3,0 » 25,0 » » 25,0 » 250,0 »	20,0 ± 2,0 2,0 ± 0,2 0,20 ± 0,02	0,05 0,01 0,001
Отработанные или темные масла		
От 0,0 до 25,0 включ. Св. 25,0 » 250,0 »	2,0 ± 0,2 0,20 ± 0,02	0,01 0,001

[A)] Для светлых масел с низким значением кислотного числа для получения более точных результатов используют пробу массой 20 г. Массу пробы темных масел ограничивают для снижения влияния темного цвета.

9.2 Затем сразу же проводят титрование при температуре ниже 30 °С (примечание 14). Вводят порциями 0,1 М раствор КОН и при необходимости (примечание 12) перемешивают, чтобы диспергировать КОН. Если раствор сначала приобретает зеленый или зелено-коричневый цвет, порцию сокращают до капли (ручная бюретка) или от 0,01 до 0,05 см^3 (автоматическая бюретка). Продолжают титрование до достижения конечной точки титрования и получения постоянного зеленого или зелено-коричневого цвета (примечание 13) при сохранении изменившегося цвета после добавления послед-

ней порции в течение 15 с или восстановления его двумя каплями 0,1 М HCl.

Примечание 12 – Если значение кислотного числа вблизи ожидаемого, лучшую прецизионность можно получить, заменяя растворы, указанные в 9.2 и 9.3, на растворы концентрациями 0,01 М или 0,05 М. При определении прецизионности эту замену не учитывали.

Примечание 13 – Для определения конечной точки титрования темного масла титруют под лампой дневного света, при этом колбу энергично встряхивают для образования легкой пены во время изменения цвета при введении нескольких последних капель раствора для титрования.

Примечание 14 – Температуру измеряют любым подходящим устройством измерения температуры.

Примечание 15 – Для обнаружения конечной точки титрования можно использовать автоматическое фотометрическое устройство. Прецизионность, приведенная в разделе 15, для такого способа титрования не применяется.

9.3 Холостое титрование

Холостое титрование проводят, титруя 100 $см^3$ растворителя для титрования в присутствии 0,5 $см^3$ раствора индикатора, добавляя порциями по 0,1 $см^3$ или менее 0,1 М раствор КОН.

9.3.1 Растворитель для титрования обычно содержит примеси слабой кислоты, которые взаимодействуют с сильно щелочными компонентами образца. Чтобы скорректировать щелочное число пробы, определяют кислотное число растворителя при холостом титровании.

10 Определение щелочного числа

10.1 Если растворитель для титрования, содержащий растворенный образец, после введения индикатора приобретает зеленый или зеленовато-коричневый цвет (9.1), титрование проводят по 9.2 с использованием 0,1 М раствора HCl и титруют до перехода зелено-коричневого цвета в оранжевый.

10.2 Холостое титрование

Холостое титрование проводят по 9.3.

11 Определение кислотного числа сильных кислот

11.1 В делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ помещают приблизительно 25 г представительного образца, взвешенного с точностью до 0,1 г, и добавляют 100 $см^3$ кипящей воды. Энергично встряхивают, после разделения фаз сливают водную фазу в фильтровальную колбу вместимостью 500 $см^3$. Пробу экстрагируют еще два раза порциями по 50 $см^3$ кипящей воды, соединяя все экстракты в колбе для титрования. К объединенному экстракту добавляют 0,1 $см^3$ раствора индикатора метилового оранжевого и, если раствор окрашивается в розовый или красный цвет, титруют 0,1 М раствором КОН до получения золотисто-коричневого цвета. Если первоначальный цвет экстракта не имеет розовой или красной окраски, кислотное число сильных кислот регистрируют как равное нулю.

11.2 Холостое титрование

В коническую колбу Эрленмейера вместимостью 250 $см^3$ помещают 200 $см^3$ кипящей воды, которую использовали для титрования образца. Добавляют 0,1 $см^3$ раствора индикатора метилового оранжевого. Если цвет индикатора желто-оранжевый, титруют 0,1 М раствором HCl до окраски той же интенсивности, которая была получена при титровании образца. Если цвет индикатора розовый или красный, титруют 0,1 М раствором КОН до того же цвета в конечной точке титрования, который получают при титровании образца.

12 Контроль качества

12.1 При применении метода для подтверждения правильности работы оборудования и проведения методики ежедневно анализируют образец контроля качества (QC). Для гарантии качества результатов целесообразно дополнительно анализировать образцы QC, например, образцы, взятые в конце испытания партии образцов продукта или после испытания определенного количества образцов. Анализ результатов по образцам QC можно выполнять, используя контрольные диаграммы. Если результат испытания образца QC превышает установленные пределы для данной лаборатории, может потребоваться корректировка, например повторная калибровка. Образец QC должен быть однородным и стабильным в предполагаемых условиях хранения и его количество должно быть достаточным на период применения. По возможности образец QC должен быть представительным для типично анализируемых образцов и перед проверкой процесса измерения необходимо определить среднее значение и контрольные пределы его применения. Сравнивают прецизионность для образца

QC с приведенной в разделе 15 для проверки правильности работы прибора.

Примечание 16 – Т. к. при хранении образца QC кислотное и щелочное числа могут изменяться, нестабильность стандартного образца может стать источником ошибки.

13 Вычисления

13.1 Вычисляют кислотное число, мг КОН/г, по формуле

$$\text{Кислотное число} = [(A - B)\ M\ 56{,}1]/W, \quad (2)$$

где A – объем раствора КОН, необходимый для титрования образца (9.2), см^3;
B – объем раствора КОН, необходимый дли холостого титрования (9.3), см^3;
M – молярность раствора КОН;
W – масса образца, г.

13.2 Кислотное число сильных кислот

13.2.1 При холостом титровании с кислотой кислотное число сильных кислот, мг КОН/г, вычисляют по формуле

$$\text{Кислотное число} = [(CM - Dm)M\ 56{,}1]/W, \quad (3)$$

где C – объем раствора КОН, необходимый для титрования водного экстракта (11.1), см^3;
M – молярность раствора КОН;
D – объем раствора HCl, необходимый для холостого титрования (11.2), см^3;
m – молярность раствора HCl;
W – масса образца, г.

13.2.2 При холостом титровании со щелочью кислотное число сильных кислот, мг КОН/г, вычисляют по формуле

$$\text{Кислотное число сильных кислот} = [(C - D)M\ 56{,}1]/W, \quad (4)$$

где C – объем раствора КОН, необходимый для титрования водного экстракта (11.1), см^3;
D – объем раствора КОН, необходимый для холостого титрования (11.2), см^3;
M – молярность раствора КОН;
W – масса образца, г.

13.3 Вычисляют щелочное число, мг КОН/г, по формуле

$$\text{Щелочное число} = [(Em + FM)\ 56{,}1]/W, \quad (5)$$

где E – объем раствора HCl, необходимый для титрования пробы (раздел 10), см^3;
m – молярность раствора HCl;
F – объем КОН, необходимый для титрования при холостом титровании при определении кислотного числа, см^3;
M – молярность раствора КОН;
W – масса образца, г.

14 Оформление результатов

14.1 Записывают результат испытания как кислотное число, кислотное число сильных кислот или щелочное число:

кислотное число (ГОСТ 32328–2013)= значение;
кислотное число сильных кислот (ГОСТ 32328–2013) = значение;
щелочное число (ГОСТ 32328–2013) = значение.

15 Прецизионность и смещение

15.1 Прецизионность

Прецизионность определена только для свежих светлых дистиллятных нефтяных масел, стойких к эмульгированию паром. Для других масел прецизионность не установлена.

15.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов двух испытаний, полученных одним оператором на одном и том же аппарате при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превысить указанные значения только в одном случае из двадцати:

значение кислотного или щелочного числа	повторяемость *r*
от 0,00 до 0,1 включ.	0,03
св. 0,1 до 0,5 »	0,05
» 0,5 » 1,0 »	0,08
» 1,0 » 2,0 »	0,12

15.1.2 Воспроизводимость *R*

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

значение кислотного или щелочного числа	воспроизводимость *R*
от 0,00 до 0,1 включ.	0,04
св. 0,1 » 0,5 »	0,08
» 0,5 » 2,0 »	15 % значения числа нейтрализации

Примечание 17 – Прецизионность не применяют для масел, изменение цвета которых невозможно определить в конечной точке титрования.

Примечание 18 – Прецизионность для электроизоляционных масел приведена в ASTM D 117.

Примечание 19 – Прецизионность получена с использованием ручных бюреток. Пользователь должен учитывать, что характеристики прецизионности могут быть не пригодны при проведении титрования с использованием автоматических бюреток, т. к. межлабораторные испытания с применением автоматических бюреток не проводились.

15.2 Смещение

Смещение методов определения кислотных и щелочных чисел не установлено, т. к. определение возможно только в терминах данного метода.

Приложения А
(обязательные)

А1 Требования к п-нафтолбензеину

А1.1 п-Нафтолбензеин должен соответствовать следующим требованиям.

А1.1.1 Внешний вид: красный аморфный порошок.

А1.1.2 Содержание хлоридов – не более 0,5 %.

А1.1.3 Растворимость

10 г п-нафтолбензеина должны полностью растворяться в 1 $дм^3$ растворителя для титрования (А2.7.3, приложение А2).

А1.1.4 Минимальная поглощающая способность

Точно взвешенную 0,1000 г пробы растворяют в 250 $см^3$ метанола (**Предупреждение** – Воспламеняющийся. Пары опасны. Может быть смертельным или вызвать слепоту при попадании внутрь или вдыхании. Токсичен).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ полученного раствора и доводят до метки буферным раствором pH 12. Полученный раствор должен иметь поглощение не менее 1,20 при длине волны 650 нм, определяемое ультрафиолетовым спектрофотометром Beckman DU или спектрофотометром другого типа при использовании воды в качестве холостого раствора и кювет толщиной 1 см.

А1.1.5 Диапазон pH

А1.1.5.1 Первый переход цвета индикатора в прозрачный зеленый цвет при относительном pH (11,0 ± 0,5) установлен в соответствии с приложением А2 (примечание А2.1).

А1.1.5.2 Для получения раствором индикатора первого чистого прозрачного зеленого цвета требуется не более чем на 0,5 $см^3$ 0,01 М раствора КОН больше, чем для холостого титрования.

А1.1.5.3 Для получения раствором индикатора синего цвета требуется не более чем на 1,0 $см^3$ 0,01 М раствора КОН больше, чем для холостого титрования.

А1.1.5.4 Начальное значение pHr раствора индикатора должно быть не менее значения для холостого титрования.

А1.1.5.5 Буферный раствор готовят смешиванием 50 $см^3$ 0,05 М раствора двухосновного фосфата натрия с 26,9 $см^3$ 0,1 М раствора гидроксида натрия.

А2 Метод определения диапазона значений pHr индикатора п-нафтолбензеина

А2.1 Область применения

А2.1.1 Методика позволяет определить пригодность индикатора п-нафтолбензеина для проведения испытания по настоящему стандарту при изменении цвета в диапазоне значений pHr.

А2.2 Термин и определение

А2.2.1 Термин, специфичный для данного стандарта

А2.2.1.1 **pHr**: Произвольный термин, характеризующий относительную активность иона водорода в среде толуол-изопропанол-вода.

А2.2.1.1.1 Пояснение

Для данного метода шкала кислотности pHr была определена двумя стандартными буферными растворами, обозначенными pHr 4 и pHr 11. Точное соотношение между pHr и истинным pH раствора толуол-изопропанол-вода не определено.

А2.3 Сущность метода

А2.3.1 Титруют электрометрическим методом необходимое количество индикатора спиртовым раствором (**Предупреждение** – Воспламеняющийся) гидроксида калия при различном изменении цвета и по показаниям прибора, преобразованным в единицы pHr, строят график.

А2.4 Назначение и применение

А2.4.1 Методику используют для определения значений pHr в зависимости от изменения цвета индикатора п-нафтолбензеина.

А2.5 Аппаратура

А2.5.1 Измерительный прибор, стеклянный электрод, каломельный электрод, мешалка, химический стакан и стойка в соответствии с ASTM D 664.

А2.6 Чистота реактивов

А2.6.1 Используют реактивы квалификации х. ч. При отсутствии других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества. Можно использовать реактивы другой квалификации при подтверждении высокой степени чистоты и обеспечении установленной точности определения.

А2.6.2 Используют дистиллированную воду.

А.2.7 Реактивы

А2.7.1 Стандартный спиртовой раствор гидроксида калия 0,2 М

Готовят, хранят и стандартизируют по ASTM D 664.

А2.7.2 Стандартный спиртовой раствор соляной кислоты 0,2 М

Готовят и стандартизируют по ASTM D 664.

А2.7.3 Растворитель для титрования

Смешивают 500 $см^3$ толуола, 5 $см^3$ воды и 495 $см^3$ безводного изопропилового спирта. Растворитель для титрования следует готовить в большом количестве.

А2.7.4 Кислотный буферный раствор (pHr 4,0)

Готовят исходный раствор по ASTM D 664. Добавляют 10 $см^3$ буферного раствора к 100 $см^3$ растворителя. Используют разбавленный раствор в течение 1 ч.

А2.7.5 Щелочной буферный раствор (pHr 11,0)

Готовят щелочной раствор по ASTM D 664. Добавляют 10 $см^3$ щелочного буферного раствора к 100 $см^3$ растворителя для титрования. Используют разбавленный раствор в течение 1 ч.

А2.7.6 Электролит хлористый калий

Готовят насыщенный раствор хлористого калия KCl в воде.

А2.7.7 Раствор индикатора п-нафтолбензеина

Готовят по 7.6 настоящего стандарта.

А2.8 Подготовка системы электродов

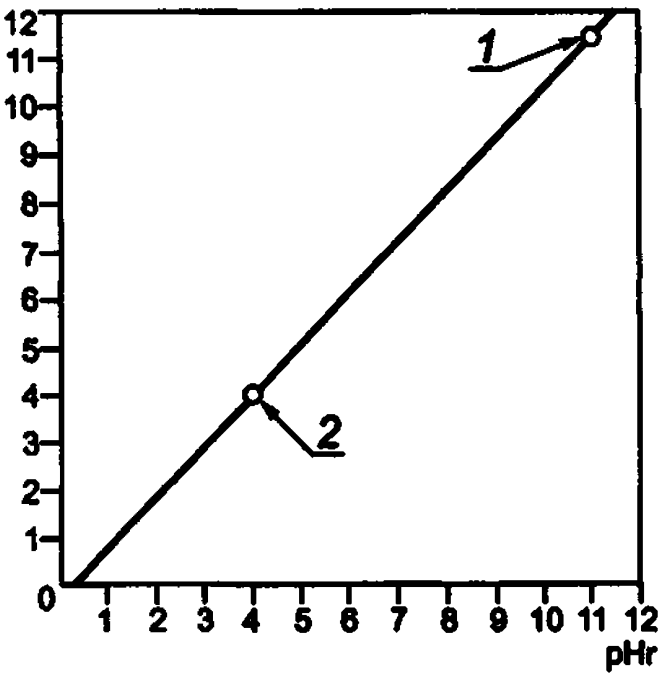
А2.8.1 Готовят систему электродов по ASTM D 664 (раздел 8).

А2.9 Стандартизация аппаратуры

А2.9.1 Перед каждым испытанием или серией испытаний переключают измерительный прибор на показания по шкале pH, помещают электроды в химический стакан, содержащий безводный кислотный буферный раствор температурой

(25 ± 2) °С и интенсивно перемешивают. После стабилизации показаний pH-метра устанавливают показание прибора на значение pH 4,0.

А2.9.2 Удаляют кислотный буферный раствор, очищают электроды и погружают их в воду на несколько минут. Сушат электроды и помещают их в химический стакан с безводным щелочным буферным раствором температурой (25 ± 2) °С. После стабилизации показания pH-метра записывают точное значение. Если показание pH = 11,0 ± 0,2, начальное значение кислотности pHr неизвестных растворов можно считывать непосредственно со шкалы измерительного прибора. Если показание не соответствует вышеуказанному, строят график поправок, как показано на рисунке А2.1, и используют его для преобразования показаний pH-метра в начальную кислотность pHr.



1 – показание прибора в щелочном безводном буферном растворе pH 11,5;
2 – значение прибора, отрегулированное в безводном кислотном буферном растворе pH 4,0

Рисунок А2.1 – Калибровочный график для перевода значений pH в pHr

А2.10 Проведение испытания

А2.10.1 Титруют 100 $см^3$ растворителя для титрования (**Предупреждение** – Воспламеняющийся) 0,01 М раствором КОН до получения показания потенциометра pHr от 13 до 14.

А2.10.2 Добавляют 0,5 $см^3$ раствора индикатора к свежей порции растворителя для титрования и после

чистки электродов титруют 0,01 М раствором КОН до получения показания потенциометра pHr от 13 до 14.

А2.10.3 По результатам титрования строят график зависимости объема титрующего раствора от значения pHr или показания измерительного прибора и отмечают на нем изменения цвета при соответствующих значениях pHr.

Примечание А2.1 – Наблюдают следующие изменения цвета:
янтарный в оливково-зеленый;
оливково-зеленый в светло-зеленый;
светло-зеленый в голубовато-зеленый;
голубовато-зеленый в голубой.

А2.10.4 Строят график титрования холостого раствора на графике, построенном для индикатора.

А2.11 Вычисление

А2.11.1 Вычитают объем титрующего раствора, израсходованного на титрование холостого раствора, из объема раствора, использованного для титрования раствора индикатора при значении pHr, соответствующем определенному цветовому переходу для pHr в пределах от 10 до 12.

А2.12 Прецизионность и смещение

А2.12.1 Прецизионность

Прецизионность методики не установлена.

А2.12.2 Смещение настоящего метода не установлено, т. к. определение возможно только в терминах данного метода.

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 117–10 Руководство по отбору проб, методам испытаний и спецификациям электроизоляционных масел нефтяного происхождения	–	*
ASTM D 664–11 Метод определения кислотного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием	IDT	ГОСТ 32327–2013 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием
ASTM D 1193–11 Спецификация на реактив воду	–	*
ASTM D 4175–09 Терминология, относящаяся к нефти, нефтепродуктам и смазочным материалам	–	*
ASTM D 4739–11 Метод определения щелочного числа потенциометрическим титрованием	–	*
* 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. Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: IDT – идентичный стандарт		

УДК 665.7:543.241:006.354 МКС 75.080 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, кислотное число, щелочное число, титрование с цветным индикатором

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 57 экз. Зак. 3404

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