Издание официальное

СССР Государственный комитет стандартов, мер и измерительных приборов СССР	ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ Масла смазочные и присадки СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БАРИЯ, КАЛЬЦИЯ, ЦИНКА, ФОСФОРА Lubricating oils and additives. Spectral method for the determination of barium, calcium, zink, phosphorus	**ГОСТ 9436—63** Взамен ГОСТ 9436—60 Группа Б99

Метод основан на сравнении почернений аналитических линий бария, кальция, цинка, фосфора в эмиссионных спектрах анализируемых образцов и эталонов (образцов масел с известным содержанием определяемых элементов). Для анализа пропитывают образцом раскаленные угольные электроды, которые после подсушки сжигают в дуговом разряде.

Измеряют относительные почернения линий (элемент сравнения — кобальт). Градуировочные графики строят по методу трех эталонов.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на смазочные масла и присадки.

А. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

1. При проведении анализа применяется следующая аппаратура.

Спектрограф ИСП-28 (или ИСП-22) с трехлинзовой конденсорной системой без промежуточной диафрагмы.

Генератор дуги переменного тока ДГ-2, ПС-39 (или любой аналогичный генератор).

Нерегистрирующий микрофотометр МФ-2.

Трансформатор для накаливания электродов, обеспечивающий силу тока в цепи 100—150 *а* (напряжения 12 *в*.)

В цепь трансформатора включается ножной выключатель; трансформатор снабжен двумя специальными электрододержателями, присоединенными к концам трансформатора; материал держателей — медь, внутренний диаметр держателей 6,5—7 *мм*, глубина 5—6 *мм*.

Приспособление для заточки углей; при отсутствии механического приспособления для заточки углей допускается применение простого напильника и резца, дающего сферу.

Внесен Всесоюзным научно-исследовательским институтом по переработке нефти	Утвержден Государственным комитетом стандартов, мер и измерительных приборов СССР 29/X 1963 г.	Срок введения 1/IV 1964 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону. Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Муфельная печь с температурой нагрева 430—450° С.

Стеклянные пробирки диаметром 5—7 *мм*, длиной 70—80 *мм*, имеющие воронкообразный ввод.

Металлический штатив для пробирок.

Фарфоровая подставка для сушки углей (удобно использовать эксикаторную вставку на ножках № 1 по ГОСТ 9147—59).

Сульфаторы стеклянные вместимостью 6 и 100 *мл* с градуированными объемами; объемы отградуированы таким образом, чтобы объем малого шарика был в три раза больше объема бюретки.

Колбочки стеклянные для хранения образцов и эталонов.

Пинцет.

Секундомер.

Кюветы для проявления фотопластинок (3 шт.).

Термостойкая стеклянная колба вместимостью 1—1,5 *л* по ГОСТ 10394—63.

Стеклянная лопаточка.

Электроплитка закрытая.

Воронка для горячего фильтрования.

Колба Бунзена.

Вся применяемая посуда должна быть химически чистой.

2. При проведении анализа применяются следующие реактивы и материалы.

Угольные электроды спектрально чистые (с Кудиновского завода «Электроуголь») диаметром 5—6 *мм*.

Фотопластинки для фотографирования спектров:

для коротковолновой части спектра — спектральные, тип I, светочувствительностью 2,8 единиц ГОСТ (ГОСТ 2817—50) или спектрографические, тип III, светочувствительностью 5,5 единиц ГОСТ (ГОСТ 2817—50),

для длинноволновой части спектра — спектральные, тип I, светочувствительностью 1 единица ГОСТ (ГОСТ 2817—50).

Фотореактивы для обработки пластинок: метол, сульфит натрия безводный, гидрохинон, сода безводная, бромистый калий.

Фильтровальная бумага.

Дистиллированная вода.

Присадки с точно выверенным содержанием бария, кальция, цинка, фосфора — спектрально чистые по кобальту.

Дизельное масло — спектрально чистое по барию, кальцию, цинку, фосфору, кобальту.

Нафтенат кобальта (или любая другая растворимая в масле соль кобальта) — спектрально чистый по барию, кальцию, цинку, фосфору.

Карбонат лития — спектрально чистый по барию, кальцию, цинку, фосфору, кобальту.

Уксусная кислота ледяная по ГОСТ 61—51.

Б. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

3. Приготовление 2%-ного раствора нафтената кобальта в масле. Навеску нафтената кобальта растворяют в дизельном масле при нагревании до 200° С и интенсивном перемешивании.

Раствор фильтруют на воронке горячего фильтрования.

Приготовленный раствор хранится в закрытой посуде и может использоваться в течение 10—12 месяцев до выпадения из него осадка.

4. Приготовление эталонов

а) Приготавливают эталоны в интервале концентраций, необходимых для определения (приготавливают 5—7 эталонов с приблизительно равными интервалами между значениями логарифмов концентраций для соседних эталонов).

Навески присадок с известным содержанием определяемых элементов, взвешенные с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в дизельном масле при нагревании и перемешивании в течение 10—20 *мин*.

В заводской практике необходимо определять лишь несколько постоянных значений концентраций; в этом случае число эталонов может быть равным 3 или 2. Для каждого значения определяемой концентрации должны быть приготовлены два эталона («верхний» и «нижний»), содержание элемента в которых определяется допустимым отклонением от требуемого значения. Например, требуется выпускать масло, содержащее 0,05% бария с допустимым отклонением ±0,01%; в этом случае эталоны должны содержать 0,06% бария и 0,04% бария. Для большей точности можно использовать метод трех эталонов. Тогда эталоны в описанном примере должны содержать 0,04%, 0,05%, 0,06% бария.

б) Каждый эталон смешивают с раствором нафтената кобальта, взятом в количестве, равном третьей части веса или объема эталона (для объемных дозировок удобно использовать сульфаторы).

Приготовленные эталоны могут быть использованы в течение 10—12 месяцев до выпадения из них присадки в виде осадка.

5. Приготовление раствора карбоната лития. Карбонат лития растворяют в дистиллированной воде с добавлением уксусной кислоты (1 : 1). Карбонат лития берут в количестве, необходимом для получения раствора, содержащего 3% лития.

6. Подготовка электродов. Угольные стержни, полученные с завода, сортируют по диаметру, пропуская их через тарированное отверстие, ломают на куски длиной 5—6 *см* и концы их затачивают напильником на плоскость, перпендикулярную длине уголька. Эти угольки используют для пропитки образцом.

Для подготовки противоэлектродов затачивают концы угольных стержней диаметром 5—6 *мм*, длиной 5—6 *см* на полусферу.

В. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

7. Среднюю пробу испытуемого образца смешивают с раствором нафтената кобальта в соотношении 3 : 1.

Способ дозировки (объемный или весовой) должен быть одинаковым со способом, примененным при приготовлении эталонов.

Каждый смешанный с нафтенатом кобальта образец разливают в пробирки с воронкообразным вводом (в две или три, в зависимости от числа параллельных спектров) в таком количестве, чтобы погружение угля было полным, но слой образца не доходил на 1—2 *см* до воронкообразного ввода пробирки (во избежание загорания масла при пропитке).

Среднюю пробу эталонов наливают аналогичным образом.

Пропитку углей образцами и эталонами производят под тягой, где установлен трансформатор для накаливания электродов. Штатив с пробирками, содержащими образцы и эталоны, устанавливают там же. Уголек с плоскими концами вставляют в оба держателя трансформатора, после чего ножным выключателем замыкают цепь и через уголек пропускают ток до появления синеватого пламени окиси углерода.

Затем цепь трансформатора размыкают, и раскаленный уголек быстро опускают в пробирку с пробой. После погружения раскаленных угольков во все пробирки с образцами и эталонами им дают остыть в течение одинакового для всех пробирок времени — 5—10 *мин*.

Затем угольки извлекают, вытирают фильтровальной бумагой досуха и ставят в вертикальном положении на подставку для сушки. Подставку с угольками помещают в муфельную печь, где угольки высушивают при температуре 400—450° С в течение 20—60 *мин*, до выгорания образовавшегося на подставке нагара образца.

Просушку угольков с образцами и эталонами необходимо вести при одинаковых условиях или одновременно.

8. Просушенные угольки с эталонами и образцами сжигают в дуге переменного тока, причем используют оба конца уголька. Для каждого образца и эталона снимают по 4—6 параллельных спектров.

Условия съемки: щель спектрографа ИСП-28 — 0,012 *мм*, трехлинзовая конденсаторная система без промежуточной диафрагмы; ток дуги — 5 *а*; электроды: верхний — уголек, пропитанный образцом, нижний — чистый уголек с закругленным концом, межэлектродный промежуток — 2 *мм*, экспозиция — 60 *сек*.

При анализе образцов с неизвестным или иным, чем эталоны, элементным составом при экспонировании спектров в разряд дуги вводится литий. В этом случае вместо чистых противоэлектродов используют электроды, пропитанные раствором карбоната лития (предварительно опускают партию холодных углей с закругленными концами в колбу с раствором карбоната лития на 20—40 *мин*, после

чего обсушивают их фильтровальной бумагой; подготовленные таким способом угли готовы к использованию и могут храниться в течение нескольких месяцев).

Г. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

9. Полученные на обработанной фотопластинке спектры фотометрируют на нерегистрирующем микрофотометре МФ-2. Измеряют *почернения аналитических линий определяемых элементов и линий* сравнения кобальта (см. таблицу).

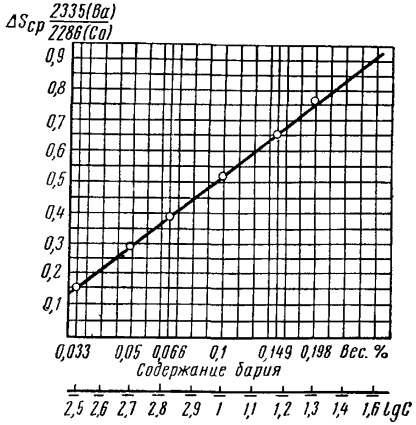
Элемент	Интервал определяемых концентраций, вес %	Аналитическая линия Å	Линия сравнения кобальта Å
Барий	0,01—0,40	2335,3	2286,2
	0,40—6,00	2634,8	2286,2
Цинк	0,003—0,600	3345,0	3044,0
		3345,6	
		3302,6	
		3302,9	
Фосфор	0,03—2,00	3282,3	3044,0
	0,005—0,800	2535,6	2286,2 (2378,6)
	0,05—2,00	2534,0	2286,2 (2378,6)
		(2535,6)	
Кальций	0,01—0,50	3179,3	3044,0 (3417,2)
		(3158.9)	
	0,05—6,60	2398,6	2276,5 (2286,2)
		(3006,9)	3044,0

Для каждого элемента во всех спектрах образца составляют разности почернений аналитической пары $-\Delta S\ \frac{\text{аналитическая линия}}{\text{линия сравнения}}$. Из всех параллельных спектров для каждого образца и эталона подсчитывают среднее арифметическое разности почернений $\Delta S_{ср}$. По $\Delta S_{ср}$ эталонов и известным концентрациям элемента в эталонах строят градуировочный график в координатах $\Delta S_{ср}$, $\lg C$ (логарифм концентрации определяемого элемента в эталоне). В интервалах

концентраций элементов, приведенных в таблице, градуировочные графики имеют вид прямой линии (см. как пример график для бария).

По $\Delta S_{ср}$ образца находят на соответствующем определяемому элементу графике $\lg C$, по которому вычисляют содержание элемента в исследуемом образце.

При использовании только двух эталонов, близких по содержанию элементов к определяемому, построение градуировочного графика



Градуировочный график для бария

можно исключить, сравнивая непосредственно разность почернений аналитической пары линий образца и двух эталонов. Попадание $\Delta S_{ср}$ образца в пределы $\Delta S_{ср}$ интервала концентраций эталонов, в которых содержание элементов находится в пределах допустимых отклонений от нормы, является достаточным для гарантии нужного содержания элемента в образце.

В данном случае число параллельных спектров, идущих на вычисление $\Delta S_{ср}$, рекомендуется увеличить до 6—8.

10. Допускаемые расхождения для параллельных определений.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать $\pm 10\%$ от среднего арифметического сравниваемых результатов.

gost.e-ecolog.ru