
**Нефтепродукты. Определение общего
щелочного числа. Метод
потенциометрического титрования
хлорной кислотой**

*Petroleum products – Determination of base number – Perchloric acid
potentiometric titration method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3771:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 3771:2011(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами – членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просим информировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3771:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2011

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO по адресу ниже или членом ISO в стране регистрации пребывания.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Проекты международных стандартов разрабатываются в соответствии с правилами Директив ISO/IEC, Часть 2.

Основной задачей технических комитетов является подготовка международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения не менее 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации не может нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 3771 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 28, *Нефтепродукты и смазочные материалы*.

Настоящее третье издание отменяет и заменяет второе издание (ISO 3771:1994) после технического пересмотра.

[ISO 3771:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>

Нефтепродукты. Определение общего щелочного числа. Метод потенциометрического титрования хлорной кислотой

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение настоящего международного стандарта связано с использованием опасных веществ, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего международного стандарта должен проконсультироваться и установить соответствующие меры техники безопасности и обязательные ограничения до применения настоящего международного стандарта.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод определения основных компонентов в нефтепродуктах с помощью потенциометрического титрования хлорной кислотой, растворенной в ледяной уксусной кислоте.

Компоненты, которые можно рассматривать как обладающие основными свойствами, включают органические и неорганические основания, аминосоединения, соли слабых кислот (например, мыла), основные соли многоосновных кислот и соли тяжелых металлов.

Диапазоны значений щелочного числа, для метода определения которых были установлены показатели прецизионности, следующие:

- свежие (неотработанные) масла: щелочное число от 3 до 45;
- концентрированные присадки: щелочное число от 5 до 45;
- отработанные масла: щелочное число от 3 до 30.

2 Нормативные ссылки

Следующие документы являются обязательными при использовании данного стандарта. Для датированных документов, допускаются к использованию только указанное издание. Для недатированных документов - последнее издание указанного документа (включая любые поправки).

ISO 3696, *Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытания*

3 Термины и определения

В настоящем документе используются следующие термины и определения.

3.1

общее щелочное число
base number

W_{BN}

количество хлорной кислоты, выраженное эквивалентным числом миллиграммов гидроксида калия, которое требуется для титрования 1 г пробы, растворенной в заданном растворителе до четко определенной конечной точки, точки перегиба, в соответствии с настоящим международным стандартом

4 Сущность метода

Пробу растворяют в практически безводной смеси толуола, ацетона и ледяной уксусной кислоты и титруют стандартным волюметрическим раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте с помощью потенциометрического титриметра. Используют комбинированный рН-Ag/AgCl стеклянный электрод (6.2). Показания потенциометра наносят на график в зависимости от соответствующих им объемов титрованного раствора, а конечная точка определяется на последнем изгибе полученной кривой.

5 Реактивы

Для анализа используют только реактивы признанной аналитической чистоты и воду, соответствующую классу 3 по ISO 3696.

5.1 Уксусная кислота (CH_3COOH), ледяная.

5.2 Уксусный ангидрид [$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$].

5.3 Толуол.

5.4 Ацетон.

5.5 Трис (гидроксиметил)аминометан (Tris) ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$).

5.6 Гидрофталат калия ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

5.7 Тетраэтиламмония бромид 0,4 моль, электролит. Используют подходящий неводный электролит в электроде. Тетраэтиламмония бромид (TEABr в этиленгликоле, 0,4 моль/л) является примером такого электролита. В общем, следуют инструкциям изготовителя, в отношении электролита, используемого в электроде. Готовят раствор (0,4 моль/л) TEABr в этиленгликоле.

5.8 Хлорид лития (LiCl): изготовители электродов рекомендуют в качестве альтернативы насыщенный раствор LiCl в этаноле (96 % денатурированный). Растворяют 70 г LiCl в 500 мл этанола при температуре окружающей среды, перемешивая в течение нескольких часов.

5.9 Растворитель для титрования: добавляют шесть объемов толуола (5.3) к трем объемам уксусной кислоты (5.1) и одному объему ацетона (5.4).

5.10 Хлорная кислота (HClO_4), 0,1 моль/л, стандартный волюметрический раствор в уксусной кислоте.

5.10.1 Смесь хлорной кислоты с уксусной кислотой концентрацией 0,1 моль/л можно приобрести в продаже. Если необходимо, эту смесь можно приготовить, используя концентрированную хлорную кислоту (HClO_4), уксусную кислоту и уксусный ангидрид. Хлорная кислота имеется в разных концентрациях, количество требуемого уксусного ангидрида зависит от концентрации. В Таблице 1 показаны три возможных варианта. При приготовлении смеси сначала растворяют нужное количество хлорной кислоты в 500 мл уксусной кислоты, добавляют соответствующее количество уксусного ангидрида и доводят до 1 л уксусной кислотой.

Выдерживают этот раствор в течение не менее 24 ч перед стандартизацией.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Такой раствор хлорной кислоты в условиях анализа не опасен, однако, концентрированная хлорная кислота является сильным окислителем, особенно в просушенном и нагретом состоянии. Необходимо принять все меры, чтобы избежать контакта кислоты с органическим материалом в условиях, в которых хлорная кислота может оказаться просушенной и нагретой. Сразу же смывают брызги и тщательно промывают водой место, куда они попали.

ПРИМЕЧАНИЕ Необходимо избегать добавления избытка уксусного ангидрида, чтобы предотвратить ацетилирование первичных или вторичных аминов, которые могут присутствовать в анализируемой пробе.

Таблица 1 – Объемы хлорной кислоты и уксусного ангидрида для разбавления на основе концентраций хлорной кислоты

Концентрация хлорной кислоты % (по массе) ^a	Добавление хлорной кислоты мл	Уксусный ангидрид мл
От 70 до 72	8,5	30
От 60 до 62	10,2	35
57	11,8	40

^a Применительно к настоящему международному стандарту термин “% (по массе)” используется для представления массовой доли вещества.

5.10.2 Стандартизацию (установку титра) можно производить с помощью либо трис (гидрокси метил)-аминометана (5.5), либо гидрофталата калия (5.6), как описано ниже. Имеющиеся в продаже сертифицированные растворы можно использовать вместо стандартизации.

a) Метод А, в котором используется трис (гидрокси метил)-аминометан(5.5)

Сушат трис (гидрокси метил)-аминометан над силикагелем в эксикаторе (не менее 24 ч при комнатной температуре). Отмеряют приблизительно 0,05 г трис (гидрокси метил)-аминометана с точностью до 0,1 мг и растворяют в 60 мл уксусной кислоты. Титруют раствор хлорной кислотой (5.10), используя систему электродов и методы, приведенные в 8.1 - 8.4 и 9.3 - 9.6. Конечную точку обнаруживают тем же методом, который используется для определения общего щелочного числа (10.1). Титр необходимо устанавливать каждый раз, когда готовят свежий титровальный раствор или не реже одного раза в неделю.

b) Метод В, в котором используется гидрофталат калия (5.6)

Сушат некоторое количество гидрофталата калия (5.6) в течение 2 ч в сушильной печи при температуре 120 °С и затем охлаждают в эксикаторе. Растворяют от 0,1 г до 0,2 г гидрофталата калия, взвешенного с точностью до 0,1 мг, в 60 мл уксусной кислоты (5.1). Титруют раствором хлорной кислоты (5.10.1), пользуясь подходящим методом (см. Метод А выше). Титр необходимо устанавливать каждый раз, когда готовят свежий титровальный раствор или не реже одного раза в неделю.

5.10.3 Расчет концентрации осуществляют как описано ниже.

a) Расчет для метода А, в котором используется трис (гидрокси метил)-аминометан (5.5)

Рассчитывают концентрацию, $c_{0(\text{Tris})}$, выраженную в молях на литр, раствора хлорной кислоты по формуле (1):

$$c_{0(\text{Tris})} = \frac{m_{\text{Tris}} \times f_c}{121,14 \times V_{\text{pa}}} \quad (1)$$

где

m_{Tris} масса трис (гидрокси метил)-аминометана(5.5), выраженная в миллиграммах;

f_c поправочный коэффициент, рассчитанный по концентрации, приведенной в сертификате и деленной на 100;

121,14 молярная масса трис (гидрокси метил)-аминометана (5.5), выраженная в миллиграммах на миллимоль;

V_{pa} использованный объем хлорной кислоты, выраженный в миллилитрах.

b) Расчет для метода В, в котором используется гидрофталат калия (5.6)

Рассчитывают концентрацию, $c_{0(\text{КНР})}$, выраженную в молях на литр, раствора хлорной кислоты по формуле(2):

$$c_{0(\text{КНР})} = \frac{m_{\text{КНР}} \times f_c}{204,22 \times V_{\text{ра}}} \quad (2)$$

где

$m_{\text{КНР}}$ масса гидрофталата калия (5.6), выраженная в миллиграммах;

f_c поправочный коэффициент, рассчитанный по концентрации, приведенной в сертификате и деленной на 100;

204,22 молярная масса гидрофталата калия (5.6), выраженная в миллиграммах на миллимоль;

$V_{\text{ра}}$ использованный объем хлорной кислоты, выраженный в миллилитрах.

6 Аппаратура

6.1 Потенциометрический титриметр: имеются приемлемые титровальные системы с микропроцессорным контролем и с автоматическими бюретками, которые обеспечивают быстрое и надежное титрование в повседневной работе. Они выполняют титрование, построение кривой и оценку кривой титрования автоматически. Автоматические бюретки должны иметь точность не менее 1/5 000 от реального рабочего объема цилиндра, чтобы обеспечить адекватную точность. Титрование хлорной кислотой концентрацией 0,1 моль/л можно выполнять равными количествами объема (приращениями) или, в зависимости от прохождения кривой, переменными объемами (динамический способ). Оба способа дозирования приемлемы; в то же время оптимального распределения точек измерения можно добиться только в том случае, если титрование происходит динамически. Необходимо следовать инструкциям изготовителя при настройке параметров титрования.

6.2 Комбинированный pH-Ag/AgCl –стеклянный электрод для применения в неводных средах: электростатические эффекты зачастую являются источником проблем (помехи, флуктуирующие сигналы, медленная настройка отклика), когда используют электроды, измеряющие pH, в неводной среде. Измеряющий pH стеклянный электрод должен выполнять следующее, чтобы свести к минимуму влияния и в то же время улучшить точность и надежность измерения. Используют комбинированный электрод с низким сопротивлением мембраны (порядка 100 МОм - 200 МОм). Интегрированный электрод сравнения должен иметь диафрагму в форме гибкого рукава, чтобы облегчить промывание диафрагмы. Этим обеспечивается сведение к минимуму сопротивление мембраны электрода сравнения и гарантия адекватной защиты всего электрода. Электрод сравнения должен также иметь эталонный Ag/AgCl электрод. Кроме того, эталонный электрод должен иметь защиту с внутренней стороны, так чтобы электростатические эффекты не зависели от уровня реактива (5.7 и 5.8).

6.3 Мешалка, механическая или электрическая, со сменными скоростями и лопастями или лепестками из химически инертного материала. Если используется электрическая мешалка, ее необходимо заземлить, так чтобы подключение или отключение питания двигателя не создавала постоянного изменения показания прибора в ходе титрования. Можно использовать магнитную мешалку с якорем, при условии, что она соответствует описанным выше условиям.

6.4 стакан для титрования (высокой формы), подходящего объема.

6.5 Штатив для титрования, подходящий для поддержки стакана, электродов, мешалки и бюретки.

ПРИМЕЧАНИЕ Желательно обустроить штатив таким образом, чтобы можно было снять стакан, не задевая электроды, бюретку и мешалку.

6.6 Весы, с разрешающей способностью 0,001 г или меньше для значений общего щелочного числа до 30 и 0,000 1 г для значений общего щелочного числа выше 30.

7 Подготовка пробы для анализа

Необходимо обеспечить представительность пробы, поскольку каждый осадок может быть кислотным или основным или абсорбировать кислотный или основной материал из жидкой фазы.

ПРИМЕЧАНИЕ При необходимости лабораторные пробы можно нагреть до температуры 60 °С для облегчения перемешивания. Отработанные масла энергично встряхивают, чтобы обеспечить гомогенность перед подготовкой пробы.

8 Подготовка системы электродов

8.1 Подготовка электродов

Снимают крышку с горловины для наполнения электрода. Обеспечивают плотную посадку стеклянной втулки на шлифе, подвинув ее вверх или вниз (в зависимости от типа электрода). Слегка поворачивают стеклянную втулку и осторожно прижимают. Несколько капель электролита используют для промывки диафрагмы, дают электролиту смочить поверхности шлифа и внутренний электрод. Доводят электролит до верхней части горловины для наполнения. В дополнение к своей основной функции электролит обеспечивает электрический экран для защиты от внешних помех. рН-электроды особенно чувствительны к помехам, когда используются с неводными растворителями. По этой причине очень важно, чтобы уровень электролита находился максимально высоко. Измерения и титрования проводят, удалив пробку.

Новые электроды предварительно кондиционируют. Обнаружено, что для этого достаточно погрузить новые электроды в смесь растворителя на 12 ч. Такая же обработка применяется к электродам после их применения в воде (см. 8.3).

8.2 Техническое обслуживание электродов

Тщательно промывают электрод перед длительным хранением и держат его в том же электролите, который будет использован для его заполнения. Закрывают пробку наливного отверстия электрода на время хранения.

8.3 Испытание электродов

Если возникают сомнения в отношении рабочих характеристик электрода, например, при установке титра, испытывают электрод, используя буферный раствор, например, стандартным рН буфером (рН 4 и рН 7). Поскольку электрод является рН-электрод для кислотно-основных титрований, это испытание отличается от испытаний стандартного электрода. Измеряют разность потенциалов (используют диапазон мВ) титратора (или рНметр) между двумя буферными растворами с рН 4 и рН 7. На надежное функционирование указывает разность не менее 150 мВ (50 мВ/dpH).

После этого испытания электрод кондиционируют (см. 8.1).

8.4 Промывка электродов

Тщательно промывают электрод растворителем между титрованиями (промывание толуолом, затем петролейным эфиром, затем снова толуолом считается эффективным). Электрод может быть не покрыт масляной пленкой после промывания. Как окунание электрода, так и автоматическое промывание показало себя эффективным для различных автоматических пробоотборников, имеющих на рынке.

9 Выполнение

9.1 Количество пробы

Массу пробы выбирают таким образом, чтобы до перегиба на кривой было использовано приблизительно 5 мл раствора хлорной кислоты. В Таблице 2 показана масса пробы для анализа на основе общего щелочного числа (3.1).

Таблица 2 – Масса пробы для анализа, основанная на общем щелочном числе

Общее щелочное число	Масса пробы для анализа	Точность взвешивания
	г	мг
От 3 до 15	2,00	1
>15 до 30	1,00	1
>30 до 45	0,25	0,1
ПРИМЕР Общее щелочное число равно 10 соответствует приблизительно массе пробы для анализа равной 2 г.		

9.2 Подготовка раствора пробы для анализа

К пробе добавляют от 60 мл до 100 мл растворителя для титрования (5.9) и перемешивают раствор (см. 6.3) до растворения пробы. Пробы масла, которые плохо растворяются, можно предварительно растворить, используя внешнюю мешалку.

9.3 Подготовка аппаратуры

Готовят электроды в соответствии с 8.1. Помещают электроды достаточно глубоко в испытательный раствор, так чтобы закрыть нижний ободок стеклянной втулки.

Располагают электрод в одной стороне стакана с раствором, не посередине, чтобы обеспечить адекватный поток вокруг него. Конец бюретки располагают таким образом, чтобы на него не попадала титруемая среда. Энергично перемешивают, не захватывая воздух в раствор. Наполняют наливную бутылку раствором хлорной кислоты концентрацией 0,1 моль/л. Наполняют трубки и цилиндр бюретки без пузырьков воздуха.

9.4 Титрование

9.4.1 Динамическое титрование

Динамическое титрование (см. 6.1) в большинстве случаев считается эффективным. Параметры у разных изготовителей отличаются (см. инструкции). Примеры, приведенные в Таблице 3, опробованы.

Таблица 3 – Примеры титрований

Пример 1: Титрование с интервалом приращением объема		Пример 2: Метод динамического титрования	
Минимальные приращения объема	10 мкл	Минимальный ΔV	0,01 мл
Дрейф измерений	10 мВ/мин	Тип измерения dE/dt	1/6 мВ/с
Время ожидания	20 с	Максимальное время ожидания, t_{max}	20 с
Максимальный объем	8 мл	Объем для завершения титрования	8 мл
Критерий конечной точки	15 мВ	Порог для первой производной	15 мВ