*Издание официальное*

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

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).

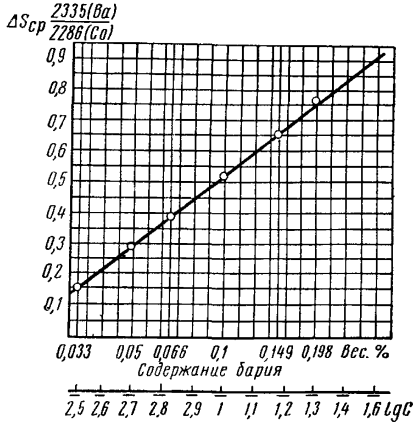
| Элемент | Интервал определяемых концентраций, вес % | Аналитическая линия Å | Линия сравнения кобальта Å |
|---|---|---|---|
| Барий | 0,01—0,40 | 2335,3 | 2286,2 |
| | 0,40—6,00 | 2634,8 | 2286,2 |
| Цинк | 0,003—0,600 | 3345,0 | 3044,0 |
| | | 3345,6 | |
| | | 3302,6 | |
| | | 3302,9 | |
| Фосфор | 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.