O'z DSt 3275 :2017

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИНИНГ ДАВЛАТ СТАНДАРТИ

Индуктив-боғланган плазма билан ишлатиб бўлинган ва янги сурков мойлари ҳамда базавий мойларни атом-эмиссион спектрометрия билан кўп элементли аниқлашнинг стандарт усули.

Расмий нашр

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАНА

Стандартный метод многоэлементного определения отработанных и новых смазочных масел и базовых масел атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.

Издание официальное

**Узбекское агентство стандартизации,
метрологии и сертификации**

Ташкент

Предисловие

1. РАЗРАБОТАН ООО "Triple Point Engineering".

2. ВНЕСЕН НА УТВЕРЖДЕНИЕ Научно-исследовательским институтом стандартизации, метрологии и сертификации (НИИСМС).

3. УТВЕРЖДЕН постановлением Узбекского агентства стандартизации, метрологии и сертификации (Агентство Узстандарт) от 18.12.2019 № 05-306.

4. Настоящий стандарт является идентичным текстом ASTM D5185:2013 "Стандартный метод многоэлементного определения отработанных и новых смазочных масел и базовых масел атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой"

5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории Республики Узбекистан публикуется в указателе, издаваемом Агентством "Узстандарт". В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе, издаваемом агентством "Узстандарт".

O'z STANDART AGENTLIGA
ST NO RTL SHTRSH DAVLAT
AZU YuMUV

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории Республики Узбекистан принадлежит Агентству «Узстандарт».

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	IV
1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	3
3	Терминология	4
4	Сущность метода	4
5	Значение и применение	5
6	Помехи	5
7	Аппаратура	8
8	Реактивы материалы	8
9	Отбор проб	9
10	Подготовка аппаратуры	9
11	Калибровка	10
12	Внутренняя стандартизация	11
13	Обработка проб	11
14	Приготовление образцов и стандартов	11
15	Проведений испытаний и расчет	12
16	Оформление результатов	12
17	Прецизионность и систематическая погрешность	13
18	Ключевые слова	15

STANDART AGENTLIGI
ST NO RTL • SHTRSH. DAVLAT

Введение

Настоящий стандарт выпущен под установленным обозначением D5185; номер, идущий непосредственно за обозначением метода, указывает на год первого принятия стандарта или, если он пересматривался, год последнего пересмотра. Номер, взятый в круглые скобки, означает год последнего пере утверждения. Эпсилон (ε) верхнего индекса указывает редакционное изменение, начиная с последнего пересмотра и согласования.

Настоящий стандарт утвержден для применения учреждениями Министерства обороны США.

Расходы на техническое обслуживание и ремонт, связанные с износом двигателей и оборудования, могут быть весьма значительными. В связи с этим, важную роль могут играть методы диагностики состояния двигателей и другого оборудования. Данный метод предназначен для количественного определения концентрации металлов в отработанных смазочных маслах в целях контроля оборудования. Несмотря на то, что прецизионность была определена путем анализа на большом количестве отработанных масел, данный метод в принципе может применяться при анализе новых масел для получения более полных данных об элементном составе по сравнению с обеспечиваемыми методами D4628, D4927 и D4951.

O'Z STANDART AGENTL GA
ST NO RTL SHTRSH. DAVLAT

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНДУКТИВ-БОҒЛАНГАН ПЛАЗМА БИЛАН ИШЛАТИБ БЎЛИНГАН ВА ЯНГИ СУРКОВ МОЙЛАРИ ҲАМДА БАЗАВИЙ МОЙЛАРНИ АТОМ-ЭМИССИОН СПЕКРТОМЕТРИЯ БИЛАН КЎП ЭЛЕМЕНТЛИ АНИҚЛАШНИНГ СТАНДАРТ УСУЛИ

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ И НОВЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И БАЗОВЫХ МАСЕЛ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИЕЙ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

STANDARD TEST METHOD FOR MULTIELEMENT DETERMINATION OF USED AND UNUSED LUBRICATING OILS AND BASE OILS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

Дата введения 15.12.2017

1. Область применения

1.1 Данный метод предназначен для определения элементов присадок, продуктов износа металлов и загрязняющих веществ в отработанных и новых смазочных маслах и базовых маслах с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Соответствующие элементы приведены в таблице 1.

1.2 Данный метод предназначен для определения содержания отдельных элементов согласно таблице 1 в регенерированных и исходных базовых маслах.

1.3 Для анализа какого-либо элемента с использованием длин волн менее 190 nm требуется вакуумный оптический тракт или оптический тракт с инертным газом. Определение натрия и калия невозможно на ряде приборов с ограниченным спектральным диапазоном.

1.4 Данный метод предусматривает применение растворимых в масле металлов при калибровке и не предназначен для количественного определения нерастворимых твердых частиц. Результаты анализа зависят от размера частиц; результаты низкие при размере частиц более нескольких микрометров.[2]

1.5 Содержание элементов, присутствующих в концентрациях выше верхнего предела калибровочных кривых, может быть определено после соответствующего дополнительного разбавления, без снижения прецизионности.

1.6 Для элементов помимо кальция, серы и цинка, нижние пределы, указанные в таблице 2 и таблице 3, были определены как десятикратная величина стандартного отклонения повторяемости. Для кальция, серы и цинка нижние пределы соответствуют наименьшим концентрациям, при которых проводились анализы в рамках межлабораторного исследования.

1.7 Величины, указанные в единицах системы СИ, считаются стандартными. Другие единицы измерения в данном стандарте не используются.

1.8 Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности,

[1] Настоящий метод находится в компетенции Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам, жидким видами топлива и смазочным материалам, и непосредственно в ведении Подкомитета D02.03 по элементному анализу. Текущее издание принято 15 сентября 2013 г. Опубликовано в сентябре 2013 г. Первоначально утверждено в 1991 году. Предыдущее последнее издание утверждено в 2009 году за номером D5185-09. DOI: 10.1520/D5185-13E01.

[2] Eisentraut, K. J., Newman, R. W., Saba, C. S., Kauffman, R. E., and Rhine, W. E., Analytical Chemistry ("Аналитическая химия"), том 56, 1984.

Издание официальное

6396
15 12 17

если таковые имеются, связанных с его использованием. Ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение применимости законодательных ограничений перед использованием данного стандарта несет пользователь стандарта. Отдельные предупреждения приводятся в пунктах 6.1, 8.2 и 8.4.

Таблица 1 Определяемые элементы и предлагаемые длины волн[A]

Элемент	Длина волны, nm
Алюминий	308,22, 396,15, 309,27
Барий	233,53, 455,40, 493,41
Бор	249,77
Кальций	315,89, 317,93, 364,44, 422,67
Хром	205,55, 267,72
Медь	324,75
Железо	259,94, 238,20
Свинец	220,35
Магний	279,08, 279,55, 285,21
Марганец	257,61, 293,31, 293,93
Молибден	202,03, 281,62
Никель	231,60, 227,02, 221,65
Фосфор	177,51, 178,29, 213,62, 214,91, 253,40
Калий	766,49
Натрий	589,59
Кремний	288,16, 251,61
Серебро	328,07
Сера	180,73, 182,04, 182,62
Олово	189,99, 242,95
Титан	337,28, 350,50, 334,94
Ванадий	292,40, 309,31, 310,23, 311,07
Цинк	202,55, 206,20, 213,86, 334,58, 481,05
[A] Данные длины волн предлагаются, но представляют не все возможные варианты.	

Таблица 2 Повторяемость

Элемент	Диапазон, mg/kg	Повторяемость, µg/g[A]	
Алюминий	6-40	0,71	$X^{0,41}$
Барий	0,5-4	0,24	$X^{0,66}$
Бор	4-30	0,26	X
Кальций	40-9000	0,0020	$X^{1,4}$
Хром	1-40	0,17	$X^{0,75}$
Медь	2-160	0,12	$X^{0,91}$
Железо	2-140	0,13	$X^{0,80}$
Свинец	10-160	1,6	$X^{0,32}$
Магний	5-1700	0,16	$X^{0,86}$
Марганец	5-700	0,010	$X^{1,3}$
Молибден	5-200	0,29	$X^{0,70}$
Никель	5-40	0,52	$X^{0,49}$
Фосфор	10-1000	1,3	$X^{0,58}$
Калий	40-1200	3,8	$X^{0,33}$
Кремний	8-50	1,3	$X^{0,26}$
Серебро	0,5-50	0,15	$X^{0,83}$
Натрий	7-70	0,49	$X^{0,66}$
Сера	900-6000	0,49	$X^{0,81}$
Олово	10-40	2,4	$X^{0,17}$
Титан	5-40	0,54	$X^{0,37}$

STANDART AGENTLIGI ATLASHTIRISH DAVLAT

Ванадий	1-50	0,061	X
Цинк	60-1600	0,15	$X^{0,88}$
[A] где: *X* = средняя концентрация, µg/g.			

Таблица 3 Воспроизводимость

Элемент	Диапазон, mg/kg	Воспроизводимость, µg/g[A]	
Алюминий	6-40	3,8	$X^{0,26}$
Барий	0,5-4	0,59	$X^{0,92}$
Бор	4-30	13	$X^{0,01}$
Кальций	40-9000	0,015	$X^{1,3}$
Хром	1-40	0,81	$X^{0,61}$
Медь	2-160	0,24	X
Железо	2-140	0,52	$X^{0,80}$
Свинец	10-160	3,0	$X^{0,36}$
Магний	5-1700	0,72	$X^{0,77}$
Марганец	5-700	0,13	$X^{1,2}$
Молибден	5-200	0,64	$X^{0,71}$
Никель	5-40	1,5	$X^{0,50}$
Фосфор	10-1000	4,3	$X^{0,50}$
Калий	40-1200	6,6	$X^{0,29}$
Кремний	8-50	2,9	$X^{0,39}$
Серебро	0,5-50	0,35	X
Натрий	7-70	1,1	$X^{0,71}$
Сера	900-6000	1,2	$X^{0,75}$
Олово	10-40	2,1	$X^{0,62}$
Титан	5-40	2,5	$X^{0,47}$
Ванадий	1-50	0,28	$X^{1,1}$
Цинк	60-1600	0,083	$X^{1,1}$
[A] где: X = средняя концентрация, µg/g.			

2. Нормативные ссылки

2.1 Стандарты ASTM:[3]

C1109 Методика анализа водных продуктов выщелачивания из ядерных отходов с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

D1552 Метод определения содержания серы в нефтепродуктах (высокотемпературный)

D4057 методика отбора проб нефти и нефтепродуктов вручную

D4307 Методика приготовления жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов

D4628 Метод анализа на содержание бария, кальция, магния и цинка в новых смазочных маслах с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии

D4927 Методы элементного анализа на содержание компонентов смазочных веществ и присадок - бария, кальция, фосфора и цинка - с использованием волновой дисперсионной рентгеновской флюоресцентной спектроскопии

D4951 Метод определения содержания элементов присадок в смазочных маслах с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

[3] Для получения стандартов ASTM, на которые даются ссылки, посетите веб-сайт www.astm.org или обратитесь в службу поддержки клиентов ASTM по адресу service@astm.org. В части информации тома "*Ежегодная книга стандартов ASTM*" см. страницу сборника стандартов на веб-сайте ASTM.

STANDART AGENTL GA
ST NO RTL*SHIRSH.DAVLAT

D7260 Методика оптимизации, калибровки и валидации атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных веществ

E135 Терминология аналитической химии для металлов, руд и связанных с ними материалов.

3. Терминология

3.1 Определения:

3.1.1 эмиссионная спектроскопия — см. "Терминология" E135.

3.2 Определения терминов, относящихся к данному стандарту:

3.2.1 элемент присадки — составляющий элемент химического соединения, повышающего характеристики смазочного масла.

3.2.2 аналит — элемент, концентрацию которого требуется определить.

3.2.3 распылитель Бабингтона — устройство, образующее аэрозоль при прохождении жидкости над поверхностью с отверстием, из которого с высокой скоростью выходит газ.

3.2.4 калибровка — процесс, в котором определяется взаимосвязь между интенсивностью сигнала и концентрацией при анализе на содержание определенного элемента.

3.2.5 калибровочная кривая — график зависимости интенсивности сигнала от концентрации элемента, построенный по данным, полученным на основе измерений на стандартах.

3.2.6 загрязняющее вещество — постороннее вещество, как правило, нежелательное, в составе смазочного масла.

3.2.7 предел определения — концентрация аналита, при которой интенсивность сигнала в несколько раз (как правило, в два раза) превышает стандартное отклонение фоновой интенсивности при длине волны, используемой для измерения.

3.2.8 индуктивно-связанная плазма (ICP) — высокотемпературный разряд, образующийся при прохождении ионизирующегося газа через магнитное поле, создаваемое нагрузочной катушкой, внутри которой находятся трубки, по которым проходит газ.

3.2.9 диапазон линейной характеристики — диапазон концентрации элемента, в котором калибровочная кривая представляет собой прямой участок, в пределах прецизионности метода.

3.2.10 Профилирование — способ определения длины волны, при котором достигается максимальная интенсивность сигнала во время измерения на определенном аналите.

3.2.11 Радиочастота (RF, РЧ) — диапазон частот между звуковыми и инфракрасными областями (от 3 kHz до 300 GHz).

3.2.12 Продукты износа металла — элемент, попадающий в масло в результате износа деталей, находящихся в контакте с маслом.

4. Сущность метода

4.1 Навеска тщательно гомогенизированного отработанного или нового смазочного масла или базового масла разбавляется один к десяти по массе смешанными ксилолами

или другим подходящим растворителем. Приготовление стандартов производится аналогичным образом. К растворам добавляется обязательный внутренний стандарт для компенсации колебаний в эффективности ввода образца. Растворы вводят в прибор с индуктивно-связанной плазмой путем свободного всасывания или с помощью перистальтического насоса. Сравнивая интенсивности эмиссии элементов в образце с измеренными на стандартах, можно рассчитать концентрации элементов в образце.

4.2 Стандартные рабочие параметры и другие факторы, которые необходимо учитывать при применении метода ICP-AES, приводятся в методике D7260.

5. Значение и применение

5.1 Данный метод обеспечивает ускоренное определение содержания 22-х элементов в отработанных и новых смазочных маслах и базовых маслах, а также позволяет проводить оперативный контроль отработанных масел на наличие признаков износа. Тест занимает несколько минут на один образец; определяемость большинства элементов находится в низком диапазоне mg/kg. Помимо этого, метод позволяет определять содержание большого количества металлов в исходных и регенерированных базовых маслах. Ускоренное определение возможно для двадцати двух элементов - время анализа одного образца составляет несколько минут.

5.2 В случаях, когда доминирующим источником элементов присадок в отработанных смазочных маслах является пакет присадок, значительные расхождения между концентрациями элементов присадок и их нормативными показателями могут свидетельствовать о применении несоответствующего масла. Концентрации продуктов износа металлов могут указывать на повышенный износ, при наличии опорных данных по концентрации для сравнения. Заметное повышение уровней бора, натрия или калия может указывать на загрязнение в результате протечки охлаждающей жидкости в оборудовании. Данный метод может применяться при контроле технического состояния оборудования и определении сроков проведения ремонтных работ.

5.2.1 Значимость анализа на содержание металлов в отработанных смазочных маслах показана в таблице 4.

5.3 Наличие концентраций металлов в регенерированных базовых маслах может служить индикатором эффективности процесса регенерации. Данный метод может использоваться при определении соответствия базового масла нормативным показателям по содержанию металлов.

6. Помехи

6.1 Спектральные — Полный перечень предполагаемых спектральных помех от элементов приводится в таблице 1. Для компенсации помех следует определить и применить поправочные коэффициенты согласно предоставленному предприятием-производителем руководству по работе. Для применения поправок на помехи, все концентрации должны находиться в пределах установленного ранее диапазона линейной характеристики каждого элемента, указанного в таблице 1. (Внимание: для выделения спектральных помех из высоких концентраций элементов присадок на спектральных линиях, используемых при определении продуктов износа металлов, важно правильно выполнить профилирование.)

STANDART AGENTI GA

6.1.1 Как правило, можно избежать спектральных помех путем продуманного подбора длин волн при анализе. Если исключить спектральные помехи не удается, следует внести необходимые поправки с помощью компьютерной программы, предоставленной предприятием-производителем прибора, либо опытным путем согласно приведенному далее описанию. Сведения об эмпирическом методе приводятся в стандарте С1109 и у Боуманса (Boumans)[4] . Данный эмпирический метод поправки не предназначен для систем сканирующих спектрометров, когда расположение аналитических и интерферирующих линий не может быть определено с требуемой сходимостью и воспроизводимостью. Независимо от используемого прибора, лаборант всегда должен помнить о возможном присутствии непредвиденных элементов, создающих интерферирующие спектральные линии.

Таблица 4 Продукты износа металлов (элементы) в отработанных смазочных маслах

Элементы	Показатель износа деталей
Алюминий	Износ поршней и подшипников, толкателей, воздухоохладителя, картеров насосов, масляных насосов, литых шестерен, литых блоков
Сурьма	Подшипники коленвала и распредвала
Бор	Протечка охлаждающей жидкости в системе
Кадмий	Подшипники
Хром	Износ колец, протечка в системе охлаждения, хромированные детали в авиационных двигателях, гильзы цилиндров, уплотнительные кольца
Медь	Износ подшипников, экранов инжекторов, внутренних трубок охлаждающей жидкости, упорных шайб, направляющих клапанов, шатунов, поршневых колец, подшипников, втулок, обойм подшипников
Железо	Износ блока цилиндров, цилиндра, зубчатых колес, гильз цилиндров, направляющих клапанов, поршневых пальцев, колец, распредвала, масляного насоса, коленвала, шариковых и роликовых подшипников, ржавение
Свинец	Подшипники, прорыв топлива, упорные подшипники, обоймы подшипников, сепараторы подшипников
Магний	Гильза цилиндра, картеры редукторов в авиационных двигателях
Молибден	Износ сплавов подшипников и масляных охладителей; различных деталей из содержащих молибден сплавов в авиационных двигателях, поршневых колец
Никель	Подшипники, клапаны, никелированные шестерни
Кремний	Проникновение грязи из воздухоочистителя, уплотнений
Серебро	Втулки поршневых пальцев в двигателях локомотивов и автомобилей, смазочный насос со шлицем с серебряным покрытием
Натрий	Протечка антифриза
Олово	Подшипники и покрытия шатунов и чугунных поршней
Титан	Различные детали из титановых сплавов в авиационных двигателях
Вольфрам	Подшипники
Цинк	Неопреновые уплотнения, оцинкованные патрубки

6.1.2 В эмпирическом методе поправки на спектральные помехи применяются поправочные коэффициенты. Данные коэффициенты определяются путем анализа одноэлементных растворов с высокой степенью чистоты в условиях, максимально близко, насколько это возможно, соответствующих условиям анализа образцов. За исключением тех случаев, когда имеется возможность ежедневно или в течение более длительных периодов точно воспроизводить условия плазмы, необходимо повторно определять поправочные коэффициенты для помех, оказывающих значительное влияние на результаты, при каждом анализе образцов.

[4] Boumans, P. W. J. M., "Corrections for Spectral Interferences in Optical Emission Spectrometry with Special Reference to the RF Inductively Coupled Plasma" (Поправки на спектральные помехи в оптико-эмиссионной спектрометрии со специальным контролем по радиочастотной индуктивно-связанной плазме), Spectrochimica Acta, 1976, том 31B, стр. 147-152.

STANDARTLASHTIRISH AGENTLIGI
ST NO RTL SHTR n DAVLAT

6.1.3 Поправочные коэффициенты для помех Kia определяются следующим образом: Для аналита *a* имеем:

$$Ca = Ia/Ha \quad (1)$$

где:

Ca = концентрация аналита a,

Ia = чистая интенсивность линии (то есть с поправкой на фон) аналита a,

Ha = чувствительность.

6.1.3.1 Аналогично, для интерферента i при той же длине волны:

$$Ci = Ii/Hi \quad (2)$$

где:

Ii = влияние пика или крыла интерферентной линии на пиковую интенсивность аналита a.

6.1.3.2 Поправочный коэффициент Kia определяется как:

$$Kia = Hi/Ha = Ii/(Ci \times Ha) \quad (3)$$

6.1.3.3 Анализ базового раствора с высокой степенью чистоты, с использованием откалиброванного прибора, позволяет получить Ii/Ha - погрешность концентрации, возникающую при анализе раствора, содержащего интерферент с концентрацией Ci. Деление на Ci дает безразмерный поправочный коэффициент Kia. Для применения данных поправочных коэффициентов:

$$Ca, \text{наблюдаемое (apparent)} = (Ia+Ii)/Ha \quad (4)$$

$$Ca, \text{наблюдаемое} = Ca+Ii/Ha \quad (5)$$

$$Ca = Ca, \text{наблюдаемое} — Ii/Ha \quad (6)$$

$$Ca = Ca, \text{наблюдаемое} — Kia*Ci \quad (7)$$

и, при наличии более одного интерферента:

$$Ca = Ca, \text{наблюдаемое} — K1\,a \times C1 — K2a \times C2 — \ldots \quad (8)$$

6.1.4 Поправочные коэффициенты для помех могут быть отрицательными, если для элемента i применяется непиковая фоновая поправка. Отрицательное значение Kia может возникнуть, когда интерферирующая линия встречается на длине волны фоновой поправки, а не на пиковой длине волны.

6.2 Влияние вязкости — Различия в вязкости растворов образцов и стандартных растворов могут приводить к разнице в скорости отбора. Данные различия могут отрицательно влиять на точность анализа. Влияние можно сократить с помощью перистальтического насоса для подачи растворов на распылитель и (или) путем внутренней стандартизации. В случае значительного влияния вязкости, следует разбавить образец и стандарт в отношении один к двадцати, а не к десяти, сохраняя при этом ту же концентрацию внутреннего стандарта.

6.3 Твердые частицы — Низкие результаты могут быть связаны с закупориванием распылителя твердыми частицами. Снизить данный эффект позволяет применение распылителя Бабингтона, рассчитанного на высокое содержание твердых частиц. Также причиной низких результатов может быть ограничение переноса твердых частиц системой ввода образца и неполная атомизация твердых частиц плазмой.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
ST NO RIL*SHIRSH, DAVLAT

7. Аппаратура

7.1 Весы с верхней загрузкой или аналитические, с автоматической тарировкой, точностью измерения до 0,001 g или 0,0001 g, с достаточной предельной массой взвешивания для определения веса приготавливаемых растворов.

7.2 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой — последовательного или одновременного действия, при наличии кварцевой горелки с ИСП и РЧ-генератора для формирования и поддержания плазмы. Предлагаемые длины волн для определения элементов в отработанных маслах приведены в таблице 1. Для анализа на содержание серы спектрометр должен обеспечивать работу при длине волн 180 nm.

7.3 Распылитель — Настоятельно рекомендуется использовать рассчитанный на высокое содержание твердых частиц распылитель Бабингтона[5,6]. Распылитель этого типа снижает возможность засорения и сводит к минимуму влияние аэрозольных частиц.

7.4 Перистальтический насос (рекомендуется) — Настоятельно рекомендуется использовать перистальтический (шланговый) насос для обеспечения постоянного расхода раствора. Скорость перекачки должна составлять от 0,5 до 3 mL/min. Трубки насоса должны выдерживать воздействие растворителя, используемого для разбавления, в течение не менее 6 часов. Как правило, для углеводородных растворов используются трубки из вайтона (Viton), а для метилизобутилкетона применяют трубки из поливинилхлорида.

7.5 Дозатор растворителя (дополнительно) — Очень полезен дозатор растворителя, откалиброванный на подачу требуемой массы разбавляющего растворителя для разведения образца в отношении один к десяти.

7.6 Емкости для раствора образца подходящего размера - стеклянные или пластиковые баночки или бутыли с резьбовыми крышками.

7.7 Ультразвуковой гомогенизатор (рекомендуется) — ультразвуковой гомогенизатор типа ванны или зонда для получения однородной пробы.

7.8 Вихревая мешалка (дополнительно) — перемешивание вихревым способом в качестве альтернативы ультразвуковой гомогенизации.

8. Реактивы и материалы

8.1 Чистота реагентов — Для испытаний должны использоваться чистые для анализа химические вещества. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать ТУ Комитета по аналитическим реактивам Американского общества химиков, где такие ТУ можно получить[7]. Другие химреактивы могут применяться при условии, что предварительно установлено, что реактив имеет чистоту, достаточную для получения разрешения на применение без уменьшения точности определения.

---

[5] Babington, R. S., Popular Science (Популярная наука), май 1973, с. 102.

[6] Fry, R. C., and Denton, M. B., Analytical Chemistry (Аналитическая химия), том 49, 1977.

[7] Химические реагенты, Технические условия Американского общества химиков, Американское химическое общество, Вашингтон, округ Колумбия. Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского общества химиков, см. в Annual Standards for Laboratory Chemicals (Стандарты чистоты лабораторных реактивов), BDH Ltd., Poole, Dorset, Великобритания, и United States Pharmacopeia and National Formulary (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник), U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

O'z STANDART AGENTLIGI
AZU Kitobxonlik

8.2 Базовое масло — белое масло фармацевтической чистоты (U.S.P.) или базовое смазочное масло, не содержащее аналитов и имеющее вязкость при комнатной температуре, максимально возможно близкую к вязкости анализируемых проб. (Внимание: Базовые смазочные масла содержат серу. При определении содержания серы рекомендуется для приготовления стандартов использовать белое масло.

8.3 Внутренний стандарт — при использовании внутренней стандартизации необходим маслорастворимый кадмий, кобальт или иттрий (либо иной подходящий металл).

8.4 Металлоорганические стандарты — многоэлементные стандарты, содержащие 0,0500 % масс каждого элемента, могут быть приготовлены из отдельных концентратов. Порядок приготовления многокомпонентных жидких смесей приводится в методике D4307. При приготовлении многоэлементных стандартов необходимо обеспечить тщательное перемешивание. Рекомендуется использовать ультразвуковую ванну. Также удовлетворительные результаты дают многоэлементные концентраты с содержанием массовой доли каждого элемента 0,0500 %. (Внимание: в некоторых случаях имеющиеся в продаже металлоорганические стандарты готовят из сульфонатов металлов, поэтому они содержат серу. При определении серы потребуется отдельный стандарт серы.)

Примечание 1. Вместо указанных стандартов допускается использовать вторичные стандарты, например, приготовленные из нефтяных добавок. Условие - в этом случае вторичные стандарты не должны влиять на результаты анализа в степени, превышающей повторяемость данного метода.

8.5 Стандарт серы — При использовании сульфоната металла в качестве стандарта серы, анализ сульфоната следует проводить согласно методу D1552. Альтернативный вариант - приготовление стандарта серы путем разведения NIST SRM 1622c[8] в белом масле.

8.6 Растворитель для разбавления — растворитель, не содержащий аналитов и обеспечивающий полное растворение всех стандартов и проб. При проведении межлабораторного исследования прецизионности в качестве растворителей для разбавления были успешно применены смешанные ксилолы, керосин и ортоксилол.

9. Отбор проб

9.1 Целью отбора пробы является получение образца, являющегося репрезентативным для определенной партии. В связи с этим, лабораторные пробы отбираются в соответствии с инструкциями, изложенными в методике D4057. Применяемый способ отбора проб может повлиять на точность данного метода.

10. Подготовка аппаратуры

10.1 Прибор — Ввиду различий в конструкции приборов, источников возбуждения ИСП, выбора разных длин волн для анализа, не представляется целесообразным приводить указания по работе с отдельными спектрометрами. Следует руководствоваться инструкциями предприятия-производителя по использованию прибора с органическими растворителями. Прибор следует наладить для работы с выбранным растворителем для разбавления.

[8] По вопросам приобретения следует обращаться в Национальный институт стандартов и технологий (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 1070, Gaithersburg, MD 20899-1070, http://www.nist.gov.

STANDART AGENTLIGI
ST NO RTL*SHTRSH.DAVLAT

10.2 Перистальтический насос — При использовании перистальтического насоса следует в начале каждого дня осматривать и, при необходимости, заменять его трубки. Проверить скорость отбора раствора и установить необходимую величину.

10.3 Источник возбуждения ИСП — Источник плазмы следует включить как минимум за 30 минут до проведения анализа. В течение этого периода прогрева следует распылять растворитель для разведения. Во время прогрева следует осмотреть горелку на наличие отложений нагара. При наличии отложений нагара следует незамедлительно заменить горелку и принять меры по устранению причин образования нагара в соответствии с предоставленным предприятием-производителем руководством по эксплуатации.

Примечание 2. Ряд производителей рекомендуют производить прогрев в течение более длительных периодов с тем, чтобы свести к минимуму изменения наклонов калибровочных кривых.

10.4 Профилирование длины волн — Следует произвести профилирование длины волн, которое может потребоваться при работе прибора в нормальном режиме.

10.5 Рабочие параметры — В файле задач прибора следует задать соответствующие рабочие параметры для определения требуемых элементов. Учитываемые параметры - элемент, длина волн, точки коррекции фона (дополнительно), межэлементные поправочные коэффициенты (дополнительно), время интеграции, поправка на внутренний стандарт (дополнительно). Для каждого измерения требуется несколько интеграций; время интеграции, как правило, составляет 10 s.

11. Калибровка

11.1 Необходимо однократно установить линейный диапазон для применяемого прибора. Для этого необходимо использовать промежуточные стандарты между холостой пробой и рабочим эталоном, а также стандарты, содержащие более высокие концентрации, чем рабочий эталон. Анализы растворов образцов необходимо проводить в пределах линейного диапазона характеристики.

11.2 Рабочий эталон — В начале анализа каждой партии образцов следует провести двухточечную калибровку с использованием холостой пробы и рабочего эталона. Для определения наличия каждого элемента при калибровке следует использовать контрольный стандарт. Если полученные при использовании контрольного стандарта результаты находятся в пределах 5 % от ожидаемых концентраций всех элементов, следует переходить к анализам образцов. В ином случае следует произвести необходимые регулировки на приборе и повторить калибровку. Данную процедуру с использованием контрольного стандарта следует повторять через каждые пять проб.

11.3 Рабочий эталон с внутренним стандартом — Произвести калибровку прибора согласно описанию, приведенному в пункте 11.2. Распечатать запись интенсивностей эмиссии стандарта и внутреннего стандарта. Рассчитать соотношение интенсивностей для каждого элемента по формуле:

$$I(Re) = (I(e) - I(Be))/I(is) \qquad (9)$$

где:

I(Re) = соотношение интенсивностей для элемента e,

I(e) = интенсивность для элемента e,

I(Be) = интенсивность холостой пробы для элемента e и I(is) = интенсивность элемента внутреннего стандарта.

O'z DST AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT

11.3.1 Рассчитать калибровочные коэффициенты по соотношениям интенсивности. В качестве альтернативы можно использовать компьютерные программы, предоставленные производителем прибора, для его калибровки с применением внутренней стандартизации.

12. Внутренняя стандартизация

12.1 Для процедуры внутренней стандартизации необходимо, чтобы каждый раствор образца имел одинаковую концентрацию (или известную концентрацию) элемента внутреннего стандарта, отсутствующего в исходном образце.

По изменениям интенсивности эмиссии элемента внутреннего стандарта от образца к образцу можно производить коррекцию на колебаний эффективности ввода образца, которая зависит от его физических свойств.

12.2 Раствор внутреннего стандарта — Отмерить 20 g металлоорганического концентрата с массовой долей кадмия, кобальта или иттрия 0,500 % (или другого подходящего металла) в мерную колбу вместимостью 1 L и развести до 1 L растворителем для разбавления. Свежий раствор, приготовленный не позднее недели назад, перелить в дозировочную емкость. Концентрация элемента внутреннего стандарта необязательно должна составлять 100 µg/mL, однако его концентрация в растворе образца должна быть не менее, чем в 100 раз выше предела его обнаружения.

13. Обработка проб

13.1 Гомогенизация — Чрезвычайно важно обеспечить однородность отработанного масла в емкости пробы, чтобы получить репрезентативный образец.

13.2 Ультразвуковая гомогенизация — Отработанное масло (в ёмкости пробы) следует поместить в ультразвуковую ванну. В случае масел с очень высокой вязкостью следует предварительно нагреть пробу до температуры 60 °C. Извлекать пробу из ванны следует только непосредственно перед разведением.

13.3 Вихревая гомогенизация — В качестве альтернативы ультразвуковой гомогенизации можно перемешать отработанное масло в емкости с пробой при помощи вихревой мешалки, если имеется такая возможность. В случае масел с высокой вязкостью следует предварительно нагреть пробу до температуры 60 °C.

14. Приготовление образцов и стандартов

14.1 Холостая проба — Готовится разведением базового масла или белого масла разбавляющим растворителем в отношении один к десяти по массе.

14.2 Рабочий эталон, 10 µg/mL — Отмерить навеску многоэлементного стандарта с массовой долей 0,0500 % с точностью, обеспечиваемой применяемыми весами (см. п. 7.1), в емкость подходящего размера, добавить четырехкратное по массе количество многоэлементного стандарта базового масла и развести 45-кратным по массе количеством многоэлементного стандарта разбавляющего растворителя. В зависимости от концентраций элементов присадок, продуктов износа металлов и загрязняющих веществ в отработанных маслах, могут быть приготовлены рабочие эталоны с более высокой или более низкой концентрацией. Дополнительно также могут быть приготовлены растворы, содержащие по одному элементу. Тем не менее, для всех растворов необходимо обеспечить разведение в соотношении один к десяти.

O'ZBEKISTON STANDARTLARI AGENTLIGI
ST NO RTL SHTRSH DAVLAT

Примечание 3. Допустимые результаты были получены при приготовлении рабочего эталона путем отмеривания 2 g многоэлементного стандарта с массовой долей 0,0500 % в стеклянную емкость вместимостью 4 унции (oz), добавления 8 g базового масла и разведения разбавляющим раствором до массы 90 g.

14.3 Контрольные стандарты — Контрольные стандарты для проверки прибора готовят аналогично рабочим эталонам, поэтому концентрации элементов в них соответствуют концентрациям элементов образцов.

14.4 Образец — Отмеривают навеску хорошо гомогенизированной пробы в подходящую емкость. Добавляют растворитель для разбавления в таком количестве, чтобы получить концентрацию образца 10 % по массе.

14.5 Внутренний стандарт — Раствор внутреннего стандарта добавляют в рабочий эталон, контрольный стандарт и образец перед разведением разбавляющим растворителем. Концентрация стандарта или образца должна составлять 10 % по массе. В качестве альтернативы, внутренний стандарт может присутствовать в растворителе для разбавления.

15. Проведение испытаний и расчет

15.1 Анализ — Анализ растворов образца проводят так же, как на калибровочных стандартах (то есть с тем же временем интеграции, точками коррекции фона, условиями плазмы и т.д.). Между образцами следует распылять растворитель для разбавления в течение 60 s. Концентрации элементов рассчитывают, умножая определенную концентрацию в разведенном растворе образца на коэффициент разведения. Расчет концентраций может проводиться вручную или в компьютере, при наличии соответствующих средств.

15.2 Контроль качества с использованием контрольного стандарта — Анализ контрольного стандарта следует проводить после каждой пятой пробы; если результат не находится в пределах 5 % от ожидаемой концентрации, проводят калибровку прибора и повторный анализ предыдущих растворов образцов до последнего приемлемого результата анализа на контрольном стандарте.

Примечание 4. Для проверки прецизионности и точности калибровки прибора следует регулярно проводить анализ на сертифицированных стандартах, таких как SRM 1085.

15.3 Анализ с использованием внутренней стандартизации — Проводят анализ растворов образцов и вычисляют соотношение интенсивности для каждого из элементов, обнаруженных в растворах образцов, по формуле 9 в п. 11.3. По данным соотношениям рассчитывают концентрации элементов.

16. Оформление результатов

16.1 В протокол заносятся значения в mg/kg с точностью до трех значащих цифр для кальция, магния, цинка, бария, фосфора и серы. Значения для алюминия, бора, хрома, меди, железа, свинца, марганца, молибдена, никеля, калия, натрия, кремния, серебра, олова, титана и ванадия заносят в протокол в mg/kg с точностью до двух значащих цифр.

O'STANDART AGENTLIGA
ST. NO RTLASHTIRSH. DAVLAT

17. Прецизионность и систематическая погрешность[9]

17.1 Прецизионность — Для данного метода прецизионность была определена статистическим анализом межлабораторных результатов. В данном исследовании растворители для разбавления ограничивались ксилолом или керосином. Рядом лабораторий были приняты решения о применении распылителей Бабингтона, перистальтических насосов и фоновой коррекции. В четырнадцати лабораториях были проведены анализы двенадцати образцов с дублированием. Были отобраны следующие пробы: одна - отработанное газотурбинное масло, четыре - отработанные масла бензиновых двигателей, две - отработанные масла дизельных двигателей грузовых автомобилей, две - отработанные масла двигателей морских судов, SRM 10858 с разведением в SRM 10838 (базовое масло) до содержания около 40 mg/kg одиннадцати металлов (данное масло также содержало 8 % масс присадки для улучшения показателя вязкости на основе сополимера этилена и пропилена), SRM 1085 с разведением в SRM 1083 до содержания около 40 mg/kg двенадцати металлов, SRM 1085 с разведением в SRM 1083 до содержания около 2 mg/kg 12 металлов.

Примечание 5. На момент определения результатов прецизионности применение внутреннего стандарта не являлось обязательным. В отчете по исследованию D5185 указано, что внутренний стандарт использовался четырьмя лабораториями и не использовался десятью.

17.1.1 Повторяемость — Разница между двумя результатами тестов, полученная одним исполнителем с использованием одного и того же оборудования при постоянных рабочих условиях, на одном и том же проверяемом материале, на длительном промежутке времени при правильном применении метода в нормальном режиме, превышает приведенные в таблице 2 и таблице 5 значения только в одном случае из двадцати.

17.1.2 Воспроизводимость — Разница между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными исполнителями в разных лабораториях на одинаковых проверяемых материалах, на длительном промежутке времени, при правильном применении метода в нормальном режиме превышает приведенные в таблице 3 и таблице 6 значения только в одном случае из двадцати.

17.1.3 Параметрические представления прецизионности, рассчитанные отдельно для трех разбавлений базового масла NIST SRM 1085, в значительной степени, в пределах экспериментальной погрешности, совпадают с прецизионностью, указанной в таблице 2 и таблице 3.

17.2 Систематическая погрешность — Оценка систематической погрешности проводилась путем анализа количественных разбавлений SRM 1085, содержащего растворимые в масле металлы, а не нерастворимые частицы. Приведенные в отчете средние значения по Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mo, Ni, Si, Ag, Sn и Ti отличаются от соответствующих ожидавшихся значений не более, чем на величину повторяемости метода, при отсутствии значительных помех со стороны других элементов (см. п. 6.1).

[9] Дополнительные данные находятся в международном головном офисе ASTM и могут быть получены при запросе отчета исследования RR:D02-1282.

STANDART AGENTLIGI
AZ NO NTL SHTRSH. DAVLAT

Таблица 5 Рассчитанная повторяемость (µg/g) при выбранных концентрациях (mg/kg).

Элемент		Концентрация		
		10	100	1000
Алюминий	...	1,8	...	...
Барий	...	...	...	...
Бор	...	2,6	...	...
Кальций	...	...	1	32
Хром	0,2	1,0	...	...
Медь	...	1,0	8	...
Железо	...	0,8	5	...
Свинец	...	3,3	7	...
Магний	...	1,2	8	61
Марганец	...	0,2	4	...
Молибден	...	1,5	7	...
Никель	...	1,6	...	...
Фосфор	...	4,9	19	71
Калий	...	...	17	37
Кремний	...	2,4	...	...
Серебро	0,2	1,0	...	...
Натрий	...	2,2	...	...
Сера	...	...	...	130
Олово	...	3,5	...	...
Титан	...	1,3	...	...
Ванадий	0,1	0,6	...	...
Цинк	...	...	8	65

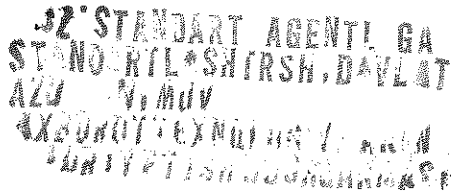
Таблица 6 Рассчитанная во производимость (µg/g) при выбранных концентрациях (mg/kg).

Элемент	Концентрация			
	1	10	100	1000
Алюминий	...	6,8	...	...
Барий	0,6	...	...	...
Бор	...	13	...	...
Кальций	...	...	6	120
Хром	0,8	3,3	...	...
Медь	...	2,4	24	...
Железо	...	3,3	21	...
Свинец	...	6,9	16	...
Магний	...	4,2	25	150
Марганец	...	2,1	33	...
Молибден	...	3,3	17	...
Никель	...	4,7	...	...
Фосфор	...	14	43	140
Калий	...	...	25	49
Кремний	...	7,1	...	...
Серебро	0,4	3,5	...	...
Натрий	...	5,6	...	...
Сера	...	...	...	210
Олово	...	8,8	...	...
Титан	...	7,4	...	...
Ванадий	0,3	3,5	...	...
Цинк	...	...	13	170

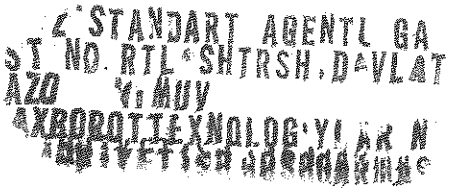
DAVLAT STANDART AGENTLIGI

18. Ключевые слова

18.1 элементы присадок; алюминий; барий; бор; кальций; хром; медь; эмиссионная спектрометрия; ICP; атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно-связанной плазмой; железо; свинец; смазочные масла; магний; марганец; молибден; никель; фосфор, калий; кремний; серебро; натрий; сера; олово; титан; ванадий; продукты износа металлов; цинк



Ключевые слова: элементы присадок; алюминий; барий; бор; кальций; хром; медь; эмиссионная спектрометрия; ICP; атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно-связанной плазмой; железо; свинец; смазочные масла; магний; марганец; молибден; никель; фосфор, калий; кремний; серебро; натрий; сера; олово; титан; ванадий; продукты износа металлов; цинк.



РАЗРАБОТАНО:

ООО «Triple Point Engineering»

Директор

Ш.А.Юлдашова

_____2017 г.

СОГЛАСОВАНО:

НИИСМС

Директор

D.B. Qodirov

_____2017 г.