

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3010-93**

**ACEITES LUBRICANTES Y
ADITIVOS.
DETERMINACIÓN DE FÓSFORO**



PDVSA



COVENIN

TRAMITE

COMITE TECNICO DE CT4:	PETROLEO, GAS Y SUS DERIVADOS
PRESIDENTE:	JESUS GONZALEZ ESCOBAR
SECRETARIA:	MARGARITA LAFRATTA
SUBCOMITE TECNICO CT4/SC5:	METODOS DE ENSAYO
COORDINADORA:	MARGARITA LAFRATTA

PARTICIPANTES

ENTIDAD	REPRESENTANTES
CORPOVEN, S.A.	FRANCISCO PAEZ JIMY DELGADO WILMER PEÑA
INTEVEP, S.A.	GUILLERMO RODRIGUEZ HUMBERTO BRICEÑO NELSON MORALES YASMINA MUJICA
LAGOVEN, S.A.	ALEJANDRO GUERRA MARIA MERCEDES MARIÑAN
MARAVEN, S.A.	ISIDORO RODRIGUEZ VIRGILIO ZAPATA
MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS	JESUS GONZALEZ ESCOBAR
PETROLEOS DE VENEZUELA, S.A.	HERNANI MEINHARD

FECHA A DISCUSION PUBLICA:

FECHA DE ENVIO:	08.09.92
DURACION:	30 días

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE:	11.05.93
------------------------------------	----------

FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN:	09.06.93
-------------------------------------	----------

NORMA VENEZOLANA COVENIN
ACEITES LUBRICANTES Y ADITIVOS 3010-93
DETERMINACION DE FOSFORO

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

- COVENIN 3009-93 Especificaciones de agua para reactivo.
- COVENIN 2452-87 Gasolinas. Determinación del contenido de fósforo (método espectrofotométrico).
- COVENIN 1143-88 **Crudos y sus derivados. Determinación de densidad, densidad relativa (peso específico) y gravedad API. Método del hidrómetro.**

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

2.1 Esta Norma Venezolana establece el método para la determinación del contenido de fósforo en aceites lubricantes que no han sido usados, en los aditivos de aceites lubricantes y en sus concentrados. Estos métodos no están limitados con respecto al tipo de compuestos de fósforo que puedan encontrarse como los de fósforo tri o pentavalentes, fosfinas, fosfatos, fosfonatos, sulfuros de fósforo, u otros, puesto que todos éstos son cuantitativamente convertidos en una solución acuosa de ión ortofosfato, a través de la oxidación de la muestra durante el transcurso del análisis.

2.2 En esta norma se describen tres (3) métodos para la determinación del contenido de fósforo de acuerdo a su concentración en los lubricantes, aditivos y concentrados:

2.2.1 Método A. Fotométrico (molibdovanadato), para concentraciones de fósforo menores al 2%.

2.2.2 Método B. Gravimétrico, para concentraciones de fósforo mayores al 2%.

2.2.3 Método C. Colorimétrico, para concentraciones de fósforo menores de un 10%. Este método también puede ser utilizado en gasolinas.

3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA LOS METODOS A Y B

3.1 RESUMEN DEL METODO

3.1.1 El material orgánico de la muestra es destruido, mientras que el fósforo se convierte en ión fosfato a través de la oxidación con ácido sulfúrico, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno residual se extrae diluyendo con agua y evaporando varias veces hasta obtener **vapores blancos y densos**.

3.2 INSTRUMENTOS

Rejilla de digestión. Se requiere una rejilla de digestión construida para sostener uno o más matraces Kjeldahl a un ángulo aproximado de 45°, de manera tal que el calor directo sea aplicado únicamente en el fondo del matraz y que el cuerpo y el cuello del matraz estén aislados de la fuente de calor. Aproximadamente tres cuartos del cuello del matraz deben ser enfriados por el aire a temperatura atmosférica preferiblemente dirigiendo una corriente de aire hacia el cuello del matraz. También pueden utilizarse como fuentes de calor un mechero Bunsen o un calentador **eléctrico de alta capacidad**.

3.3 REACTIVOS Y MATERIALES

3.3.1 **Pureza del agua.** Del tipo II o el tipo III de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 3009

3.3.2 **Peróxido de hidrógeno al 30%.** Peróxido de hidrógeno concentrado (H_2O_2) que no contenga más de un 0,0002% de fósforo.

3.3.3 **Acido nítrico.** (HNO_3), concentrado (d.r. 1,42).

3.3.4 **Acido sulfúrico.** (H_2SO_4), concentrado (d.r. 1,84).

3.3.5 **Matraces de digestión o absorción.** Matraces Kjeldahl, de 300 mL, con tapas de vidrio esmerilado.

3.4 PROCEDIMIENTO

3.4.1 Se pesa una porción del material a ser **analizado, según la tabla 1, dentro de un** matraz Kjeldahl de 300 mL. Se puede utilizar cualquier método para transferir la muestra, siempre y cuando se tomen las precauciones necesarias para evitar que la muestra se quede en el cuello del matraz (véase nota 1). Se añade ácido sulfúrico (3 mL para el método A

(fotométrico), ó 10 mL para el método B (gravimétrico)) y una perla de vidrio de 6 mm (véase nota 2) y se agita el matraz a fin de que se mezcle el contenido del mismo.

NOTA 1. A fin de obtener un grado de exactitud satisfactorio con las pequeñas cantidades de fósforo involucradas, es necesario tener cuidado en el momento de manejar los instrumentos y equipos. Deben tomarse en cuenta las precauciones usuales de limpieza, manipulación cuidadosa, así como las medidas a tomar para evitar la contaminación; de igual forma, todo recipiente de vidrio debe ser lavado antes de ser utilizado con soluciones adecuadas para este fin, como ácidos a través de cualquier otro método que no involucre la utilización de detergentes comerciales. Estos compuestos por lo general contienen fosfatos de álcalis, los cuales son fuertemente absorbidos por las superficies de vidrio y que no pueden ser removidos con los métodos de enjuague corrientes. Es recomendable tener una reserva de recipientes de vidrio para utilizarlos exclusivamente en la determinación del contenido del fósforo.

NOTA 2. El volumen ocupado por la perla de vidrio (0,1 mL) puede ser ignorado en los trabajos corrientes. Ocasionalmente se produce una ebullición violenta en la digestión o absorción de algunos compuestos orgánicos de fósforo. Esta ebullición brusca puede ser minimizada utilizando perlas de vidrio. Se han experimentado algunos inconvenientes a la hora de utilizar "agentes contra las ebulliciones bruscas", cuando se quiere obtener una solución lo suficientemente clara para la medición fotométrica del fósforo (método A), incluso después del centrifugado, debido al desgaste de estos agentes bajo un vigoroso procedimiento de digestión o absorción.

3.4.2 Se realiza una determinación teórica o blanco siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de todos los reactivos y una muestra de tamaño similar de aceite blanco exenta de fósforo. Esta determinación será utilizada en el método A (fotométrico).

3.4.3 Se coloca el matraz sobre la rejilla de digestión bajo campana y se calienta ligeramente con un micro mechero hasta que la muestra sea quemada, utilizando preferiblemente una corriente de aire para enfriar el cuello del matraz (véase nota 3). Se continúa calentando hasta que aparezcan vapores blancos y densos (véase nota 4). Mientras se calienta, se añade continua y cuidadosamente 1 mL de ácido nítrico (véase nota 5) a fin de oxidar el material orgánico. Cuando ebulle el ácido nítrico y reaparezcan los vapores blancos densos, se repite el tratamiento con 1 mL adicional de ácido nítrico (véase nota 6). Se continúa la adición de ácido nítrico en cantidades de 1 mL hasta que la mezcla de digestión o absorción tenga un color que no sea más oscuro que el ocre, lo cual indicará que se ha oxidado toda la materia orgánica.

NOTA 3. La corriente de aire utilizada para enfriar el cuello del matraz será en ocasiones reducida e incluso detenida, a fin de permitir que los vapores salgan del matraz y que la muestra se convierta en un vapor blanco y denso. No obstante, no deberá hacerse este procedimiento hasta que la muestra se encuentre en un estado de descomposición alto; la corriente de aire debe ser aplicada antes de cada adición de ácido nítrico o de peróxido de hidrógeno (véase punto 3.4.4).

NOTA 4. Debe evitarse la evaporación excesiva de ácido sulfúrico, a fin de minimizar cualquier pérdida de fósforo. Deben tomarse precauciones a fin de evitar que por causa del calentamiento se sobrepase el nivel del líquido. Debido a que existe la probabilidad de que en las muestras que contienen compuestos inorgánicos como bario o sales de plomo, se puedan producir pérdidas de fósforo, debido a la sinterización o fusión del fosfato y del sulfato en el vidrio, es conveniente examinar el recipiente seco después de que haya sido utilizado a fin de detectar cualquier película opaca o material fusionado.

NOTA 5. En el caso de que no se añada el ácido nítrico cuidadosamente, este procedimiento podría forzar la salida de cantidades excesivas de vapor del matraz y originar la pérdida de vapores que contengan fósforo.

NOTA 6. A fin de minimizar la pérdida de ácido sulfúrico en el proceso de absorción, es recomendable no prolongar la etapa de los vapores blancos densos entre las adiciones de ácido nítrico.

3.4.4 Se enfría el matraz ligeramente y se añade en 10 gotas (0,5 mL) de peróxido de hidrógeno. Se calienta hasta que aparezcan los vapores blancos y densos y, mientras está ebulliendo se añade cuidadosamente 1 mL de ácido nítrico. Cuando el ácido nítrico haya hervido y reaparezcan los vapores blancos y densos, se repite el tratamiento con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico hasta que la mezcla de absorción sea incolora, momento en el cual el material orgánico habrá sido completamente oxidado. Por lo general bastará con cuatro tratamientos. Debe tomarse nota de la cantidad total de peróxido de hidrógeno utilizada, y debe utilizarse la misma cantidad para cada muestra y para la determinación del blanco.

3.4.5 Cuando se haya completado la oxidación, se deja que el matraz se enfríe, se lava la boca y el cuello con una cantidad mínima de agua (5 mL) y se mezcla el contenido. Se vuelve a colocar el matraz en la rejilla de digestión o absorción y se continúa calentando hasta que aparezcan los vapores blancos y densos. Se repite el proceso de adición de agua y se calienta varias veces hasta que aparezcan los vapores blancos y densos. Con ello se extraerán todas las trazas de peróxido de hidrógeno.

NOTA 7. Deben tomarse todas las precauciones pertinentes en el punto 3.4.5, a fin de remover todas las trazas de peróxido de hidrógeno y así evitar cualquier interferencia del color cuando se realice la determinación fotométrica del fósforo (método A).

4 METODO A. FOTOMETRICO (MOLIBDOVANADATO)

4.1 RESUMEN DEL METODO

Después que se haya realizado la oxidación del material orgánico de la muestra y la conversión cuantitativa del fósforo en ión fosfato, de acuerdo al punto 3.4, se ajusta la acidez de la mezcla de absorción y se diluye la mezcla hasta un volumen adecuado. Se añaden las soluciones de vanadato de amonio y de molibdato de amonio en el orden mencionado. La adición de la solución de molibdato en la mezcla ácida de fosfato y de vanadato resulta en la formación de un ácido heteropólico, ácido molibdovanadofosfórico, el cual es de color amarillo. A pesar de que la composición del ácido molibdovanadofosfórico es desconocida, las soluciones de este compuesto, se adaptan a la ley de Beer-Lambert para las mediciones de transmitancia o absorbancia óptica realizadas a longitudes de onda de 420 nm a 470 nm, en función del contenido de fósforo.

4.2 EQUIPOS

Fotómetro fotoeléctrico. Un instrumento adecuado para esta determinación es un espectrofotómetro capaz de aislar una banda espectral de 5 nm a una longitud de onda de 430 nm y 460 nm. El instrumento debe estar equipado con aparatos auxiliares para manejar celdas de 1 cm, 2 cm y 5 cm, a la vez que se debe tener a la disposición una reserva de las mismas. También pueden utilizarse otros instrumentos tales como los fotómetros de filtro fotoeléctrico.

4.3 REACTIVOS Y MATERIALES

4.3.1 Solución de molibdato de amonio. Se disuelven 50 g de molibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en agua tibia y se diluye hasta 1 L, se filtra antes de usar.

4.3.2 Solución de vanadato de amonio. Se disuelven 2,5 g de vanadato de amonio (NH_4VO_3) en 500 mL de agua caliente, se añaden 20 mL de ácido nítrico concentrado y se diluye hasta 1 L.

4.3.3 Solución estándar de fosfato. (1 mL = 0,1 mg P). Se disuelven 0,4393 g de fosfato de potasio (KH_2PO_4) en agua y se diluye hasta 1 L. Para mejores resultados, la sal debe ser recristalizada dos veces y secada al vacío antes de ser utilizada.

4.3.4 Acido sulfúrico. (H_2SO_4), concentrado (d.r. 1,84).

4.3.5 Acido nítrico. (HNO_3), concentrado (d.r. 1,42)

4.3.6 Matraces volumétricos. De 100 mL, con tapa de vidrio esmerilado.

4.4 PROCEDIMIENTO

4.4.1 Preparación de las curvas de calibración

4.4.1.1 Se introducen (0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 4,0; 4,8; 8,0; 16; 24 y 32) mL de solución estándar de fosfato dentro de matraces volumétricos de 100 mL con tapas de vidrio esmerilado. Se añade suficiente ácido sulfúrico de una concentración adecuada, de manera tal que la concentración final de ácido después de la dilución a 100 mL sea de 0,5 N. Se diluye a 55 mL o a 60 mL y se añaden 10 mL de solución de vanadato de amonio y 10 mL de solución de molibdato de amonio, en el orden mencionado, mezclando adecuadamente entre cada adición. Se diluye hasta 100 mL, se tapa y se mezcla bien. Se deja en reposo por 45 min, pero no por más de 60 min, a fin de que se desarrolle el color.

4.4.1.2 Utilizando la celda de 1 cm y con la longitud de onda ubicada en 460 nm, se ajusta el fotómetro para que lea una transmitancia del 100% con el estándar de fosfato cero. Aunque las celdas de absorción son generalmente similares, es recomendable para la mejor realización del trabajo la utilización de dos celdas y que una de ellas se reserve para la determinación del blanco, la otra se utilizará para las soluciones patrón o de la muestra. Se mide la transmitancia en soluciones que contengan (0,4; 0,8; 1,6; 2,4 y 3,2) mg de fósforo. Estas soluciones patrón deben arrojar mediciones entre un 90% y un 20% respectivamente. Entre cada medición se debe leer la transmitancia del blanco, éste debe estar ubicado en 100,0% dentro de un 0,2%. Se repite la lectura de los patrones y se regresa al blanco. Se obtienen tres lecturas para cada solución patrón. Utilizando papel semilogarítmico, se grafica la transmitancia promedio en función del contenido de fósforo. La curva resultante deberá ser una línea recta.

4.4.1.3 De manera similar, se preparan curvas de calibración a una longitud de onda de 460 nm para las celdas de 2 cm y 5 cm, seleccionando las concentraciones a partir de la serie de soluciones patrón que produzcan lecturas entre un 20% y un 90% de transmitancia.

4.4.1.4 Finalmente, se hace una curva de calibración para la celda de 5 cm, utilizando una longitud de onda de 430 nm. En esta longitud de onda el ácido molibdovanadofosfórico tiene una densidad óptica más alta y la curva obtenida tendrá una inclinación más pronunciada. Las ventajas de tener esta calibración en la segunda longitud de onda son dos: (1) proporciona una sensibilidad mayor en la región de bajas concentraciones y (2) proporciona una confirmación independiente de las mediciones realizadas a una longitud de onda de 460 nm. La concordancia entre las mediciones a ambas longitudes de onda es un criterio de la ausencia de interferencias.

4.4.2 Técnica de ensayo

4.4.2.1 A la muestra enfriada y oxidada que se encuentra en el matraz Kjeldahl (véase punto 3.4.5), se le añade una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para llevar la acidez a aproximadamente la mitad de la concentración presente al inicio del procedimiento de oxidación ácida (véase el punto 3.4.1) (véase nota 8). Se enfría el matraz y su contenido y se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL, utilizando aproximadamente 50 mL de agua (véase nota 9).

NOTA 8. La acidez de la solución después de la oxidación ácida es crítica, dado que la interferencia ocurre a partir de la aparición de un color amarillo naranja, el cual se forma en una solución de pH neutro o demasiado ácido. La acidez para el desarrollo del color requerido debe encontrarse en una concentración de ácido sulfúrico entre 0,4 N y 0,6N. No se requerirá un ajuste de la acidez si las pérdidas de ácido sulfúrico se mantienen en un nivel mínimo en los pasos del procedimiento de oxidación ácida en el proceso de digestión; no obstante, puede ser necesario evaporar más ácido sulfúrico, a fin de llevar la acidez de la solución al nivel adecuado.

NOTA 9. ADVERTENCIA. Deben tomarse precauciones extremas a la hora de añadir agua al ácido sulfúrico. Es recomendable añadir el agua lentamente, una pequeña cantidad a la vez, permitiendo que se deslice por los lados del matraz, el cual debe ser adecuadamente enfriado.

4.4.2.2 Se añaden 10 mL de solución de vanadato de amonio (véase nota 10) y 10 mL de solución de molibdato de amonio. Es importante que estas soluciones sean añadidas en el orden mencionado, realizando una cuidadosa mezcla entre cada adición, a fin de asegurar la formación completa del complejo. Se diluye a 100 mL, se tapa y se mezcla. Se debe permitir que la solución repose durante 45 min, pero por no más de 60 min, a fin de que se desarrolle el color. Se debe mantener la temperatura de esta solución dentro de un intervalo de 5°C con respecto al valor en la cual se realizó la calibración.

NOTA 10. Se deben remover las últimas trazas de peróxido de hidrógeno, ya que con muy poco peróxido de hidrógeno se desarrolla el color del complejo de vanadio y peróxido de hidrógeno. Cualquier traza de peróxido de hidrógeno será evidente por el color marrón rojizo que se obtenga después de la adición del reactivo de vanadio. Si este es el caso, la muestra debe ser descartada y se tendrá que repetir el paso de la oxidación ácida en una muestra nueva.

4.4.2.3 Cuando se encuentre presente cualquier materia insoluble, se transfiere una porción de la solución a un tubo para centrífuga, y se centrifuga a 1200 rpm durante 5 min y se decanta el líquido flotante claro dentro de la celda de absorción. También puede extraerse una porción de la solución con una pipeta. Se debe evitar la utilización de papel de filtro, debido a que el mismo puede absorber el complejo coloreado.

4.4.2.4 Cuando se conozca el contenido aproximado de fósforo, se debe elegir una longitud del recorrido de la celda de absorción a fin de que el valor de transmitancia esté entre un 25% y 50%. Se recomienda emplear condiciones tales que permitan que las lecturas se ubiquen dentro de la anterior escala, a fin de reducir los errores en la medición fotométrica. En caso de que no se conozca el contenido de fósforo, se seleccionará la mejor celda a utilizar, por medio de la observación visual. En el caso de muestras demasiado coloreadas para ser leídas directamente, se transfiere una alícuota adecuada a otro matraz volumétrico y se diluye con el blanco de la solución del reactivo, a fin de mantener todas las concentraciones del reactivo en el nivel adecuado. Todas las mediciones se deben realizar a 460 nm, excepto en los casos de las concentraciones extremadamente bajas (por debajo de los 0,25 mg P/100 mL), en los que se deben realizar a 430 nm. Al realizar las lecturas, se ajusta el galvanómetro a 100,0% con el blanco del reactivo en el equipo fotométrico, se lee el porcentaje de transmitancia en 0,1% y se debe regresar al blanco, el cual deberá registrar la ubicación original dentro de un 0,2%. Se debe reajustar a 100,0 en caso de que sea necesario y se repite, obteniendo por lo menos tres lecturas en las muestras. Estas deben concordar dentro de un 0,2%. Se debe utilizar el promedio de estas lecturas para obtener el contenido de fósforo a partir de las curvas de calibración.

4.4.2.5 Determinación del blanco. A pesar de que se utiliza una solución patrón del reactivo en la preparación de las curvas de calibración, se debe realizar una determinación de fósforo en una muestra de aceite blanco exento de fósforo.

4.5 EXPRESION DE LOS RESULTADOS.

El contenido de fósforo, expresado en porcentaje (%), se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ de fósforo} = \frac{(P_s - P_b) \times D \times 100}{1000M}$$

donde:

P_s = contenido de fósforo en la muestra, mg.

P_b = contenido de fósforo en la determinación del blanco, mg.

D = factor de dilución, en caso de que se utilice una alícuota (véase el punto 4.4.2.4).

M = peso de la muestra, g.

4.6 INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

4.6.1 Fecha de realización del ensayo.

4.6.2 Nombre del analista.

4.6.3 Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 3010.

4.6.4 Identificación de la muestra.

4.6.5 Resultados parciales y/o finales.

4.7 PRECISION

4.7.1 Repetibilidad

Véase fig. 1.

4.7.2 Reproducibilidad

Véase fig. 2.

4.8 TIEMPO DE ANALISIS

No ha sido determinado.

5 METODO B. GRAVIMETRICO

5.1 RESUMEN DEL METODO

Después de la oxidación del material orgánico de la muestra y de la conversión cuantitativa del fósforo en ión fosfato, este ión se separa de los metales que interfieren a través de la precipitación como molibdofosfato de amonio en solución de ácido nítrico. Después de obtener una solución amoniaca del ión fosfato, se precipita el fósforo como fosfato amonio de magnesio, el cual se quema y pesa como pirofosfato de magnesio.

5.2 EQUIPOS

Horno eléctrico (mufla). Capaz de operar sobre una escala variable de temperatura de 200°C a 1100°C y de mantener una temperatura de 1050°C \pm 50°C.

5.3 REACTIVOS Y MATERIALES

5.3.1 Hidróxido de amonio. (NH_4OH), concentrado (d.r. 0,90).

5.3.2 Hidróxido de amonio (3+5). Se mezclan 3 volúmenes de NH_4OH con 5 volúmenes de agua.

5.3.3 Hidróxido de amonio (1 + 24). Se mezcla 1 volumen de NH_4OH con 24 volúmenes de agua.

5.3.4 Nitrato de amonio. (NH_4NO_3). Cristales.

5.3.5 Solución de nitrato de amonio. Se disuelven 50 g de NH_4NO_3 en agua y se diluye hasta 1 L.

5.3.6 Acido clorhídrico. (HCl), concentrado (d.r. 1,19).

5.3.7 Mezcla de magnesio. Se disuelven 50 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 100 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 500 mL de agua, se añade un pequeño exceso de NH_4OH , y se deja reposar por 12 h. Se filtra, se añade el HCl hasta pH ácido y se diluye hasta 1 L.

5.3.8 Solución indicadora de rojo de metilo. (1 g/L). Se disuelven 0,5 g de rojo de metilo en 300 mL de alcohol etílico (95%) o alcohol desnaturalizado.

5.3.9 **Reactivo molibdato.** Se disuelven 100 g de molibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 400 mL de agua. Se añaden 80 mL de NH_4OH y se filtra. Si se observa un precipitado, se mezclan 400 mL de HNO_3 con 600 mL de agua. Se debe preparar el reactivo de molibdato de amonio a partir de estas soluciones inmediatamente antes de ser utilizado mezclando lentamente un volumen de la solución de molibdato de amonio con 2 volúmenes del HNO_3 diluido, mientras se agita rápidamente.

5.3.10 **Acido nítrico (1+1).** Se mezclan volúmenes iguales de ácido nítrico concentrado y agua.

5.3.11 **Balón Kjeldahl**

5.3.12 **Filtro de porcelana.** De porosidad fina.

5.3.13 **Crisol de filtrado.** Crisoles de porcelana de 25 mL con fondos porosos o matraces Gooch de 25 mL, capaces de retener un precipitado fino.

5.3.14 **Papel de filtro.** De **textura media, sin cenizas.**

5.4 PROCEDIMIENTO

5.4.1 **Procedimiento para muestras que contengan solamente metales alcalinos.**

5.4.1.1 Se enfría el matraz Kjeldahl (véase el punto 3.3.5) y se transfiere la solución a un vaso de precipitados de 400 mL, se debe lavar el matraz con porciones pequeñas de agua hasta que el volumen de la solución sea aproximadamente 100 mL. Se hace ebullición la solución durante un tiempo entre 5 min a 10 min, se enfría hasta una temperatura cercana a la temperatura ambiente y se añade NH_4OH hasta que la solución sea de pH neutro en presencia del indicador rojo de metilo. Se verifica que la solución sea de pH ácido con HCl y se añade 1 mL de exceso.

5.4.1.2 Se añaden 20 mL de mezcla de magnesio, lentamente a la vez que se agita, y se enfría la solución por debajo de la temperatura ambiente en un baño de hielo. Se agrega NH_4OH lentamente, a la vez que se agita hasta que la solución sea de pH básico. Se continúa agitando hasta que se haya formado la mayor parte del precipitado (véase nota 11); se añaden 5 mL de NH_4OH . Se deja reposar el precipitado durante 12 h.

5.4.1.3 Se filtra a través de un filtro de porcelana de porosidad fina, previamente pesado, se lava con NH_4OH (1+24) y se seca en un horno. Se debe colocar en un horno frío, se eleva gradualmente la temperatura hasta quemar a $1050^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ durante 30 min ó 40 min. Se debe repetir la ignición por períodos similares hasta que se alcance un peso constante.

NOTA 11. Para obtener una mayor exactitud en el trabajo, por lo general es necesario probar la técnica de precipitación en muestras inorgánicas conocidas. La reprecipitación algunas veces ayuda a obtener valores más exactos.

5.4.2 Procedimiento para muestras que contengan metales diferentes a los alcalinos.

5.4.2.1 Se enfría el matraz Kjeldahl (véase el punto 3.3.5), se añaden de 40 mL a 50 mL de agua, se enfría a temperatura ambiente y se filtra la solución a través de un papel de textura media sin cenizas. Se recolecta el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, boca ancha y tapa de vidrio y se lava el matraz Kjeldahl y el papel de filtro cuidadosamente con agua, añadiendo los enjuagues al filtrado; se desecha el papel. Se hace ebullición durante varios minutos y se enfría a una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Se añade NH_4OH hasta que la solución sea de pH neutro utilizando el indicador rojo de metilo; y se agrega después HNO_3 (1+1) justo en el momento cuando vire el color a rojo (pH=3). Se diluye la solución hasta 150 mL, aproximadamente.

5.4.2.2 Se añaden 15 g de cristales de NH_4NO_3 y se agita hasta disolver. La temperatura se debe ajustar entre 35°C y 40°C y se añaden 240 mL de reactivo molibdato recién preparado. Se tapa el matraz, se agita vigorosamente durante 4 min o 6 min y se deja reposar el precipitado más de 2 h, preferiblemente 12 h.

Se filtra la solución a través de un papel de textura media sin cenizas. Se lava el precipitado con solución de NH_4NO_3 . No se debe intentar transferir todo el precipitado del matraz al papel; no obstante, se reserva el matraz para un próximo tratamiento. Se lava el precipitado varias veces con la solución de lavado sin permitir que la corriente de solución de lavado toque el embudo por encima del borde del papel, dado que el precipitado tiene la tendencia de escurrirse.

5.4.2.3 Se coloca un vaso de precipitados limpio de 400 mL debajo del embudo y se disuelve el precipitado a través del papel dentro del vaso de precipitados con NH_4OH (3+5). Se debe utilizar un poco de NH_4OH para disolver cualquier cantidad de precipitado que haya quedado en el matraz que se dejó aparte en el punto 5.4.2.2 y se vierte esta solución a través del papel. Se lava el matraz, el embudo y el papel cuatro veces con agua caliente, una vez con NH_4OH (3+5) y otra vez con agua. Se debe desechar cualquier residuo que permanezca en el papel. Se evapora la solución hasta un volumen de 90 mL a 100 mL, se acidifica la solución con HCl y se añade 1 mL en exceso. No se debe tomar en cuenta cualquier precipitado de molibdofosfato que pueda aparecer en este punto.

5.4.2.4 Se añaden 20 mL de mezcla de magnesio lentamente a la vez que se agita y se enfría la solución por debajo de la temperatura ambiente en un baño de hielo. Se agrega lentamente NH_4OH a la vez que se agita hasta que la solución sea de pH básico. Se

continúa agitando hasta que se haya formado la mayor parte del precipitado y se añaden 5 mL de NH_4OH en exceso. El precipitado se debe dejar en reposo durante 12 h.

5.4.2.5 Se filtra a través de un crisol de porcelana de porosidad fina, se lava con NH_4OH (1 + 24) y se seca en un horno. Se debe colocar en un horno frío, elevando gradualmente la temperatura hasta que se quemé a $1050^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ durante 30 min ó 40 min. Se repite la ignición durante períodos similares hasta que se alcance un peso constante.

5.5 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

El contenido del fósforo, expresado en porcentaje p/p, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Contenido de fósforo} = \frac{(P \times 27,84)}{M}$$

donde:

P = peso de pirofosfato de magnesio, g

M = peso de la muestra, g.

5.6 INFORME

Véase punto 4.6

5.7 PRECISION DEL METODO

5.7.1 Repetibilidad

Véase la fig. 3.

5.7.2 Reproducibilidad

Véase la fig. 4.

5.8 TIEMPO DE ANALISIS

No ha sido determinado.

6 METODO C. COLORIMETRICO PARA CONCENTRACIONES MENORES DE 10% P

6.1 RESUMEN DEL METODO

La materia orgánica de la muestra es destruída a través de la ignición en presencia del óxido de zinc. El residuo se disuelve en ácido sulfúrico y reacciona con molibdato de amonio y sulfato de hidrazina. El color resultante se mide con un colorímetro fotoeléctrico.

6.2 EQUIPOS

6.2.1 Colorímetro Klett-Summerson, equipado con un filtro No. 69 y una celda de 2 cm. También puede utilizarse un colorímetro equivalente con un filtro rojo con una transmisión máxima a una longitud de onda de alrededor de 700 nm o un equipo espectrofotómetro a una longitud de 800-820 nm. Las indicaciones de calibración y los detalles del procedimiento señalados en esta norma son aplicables únicamente en el instrumento Klett-Summerson y puede que sea necesario realizar modificaciones en caso de que se sustituya otro instrumento.

6.2.2 Mufla, capaz de mantener la temperatura a $(720 \pm 15)^{\circ}\text{C}$.

6.3 REACTIVOS Y MATERIALES.

6.3.1 Agua. Para efectos de este método toda referencia que se haga al agua se entenderá como del tipo II o el tipo III de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 3009.

NOTA 12. Todos los compuestos químicos deben ser de grado reactivo.

6.3.2 Molibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

6.3.3 Acido sulfúrico, (H_2SO_4) , concentrado, (d.r.. 1,84).

6.3.4 Solución de molibdato de amonio. Se agrega cuidadosamente (véase nota 9) 225 mL de ácido sulfúrico concentrado en 500 mL de agua. Se enfría a temperatura ambiente y se añade 20 g de molibdato de amonio tetrahidratado. Se agita hasta disolución completa y se diluye hasta 1 L con agua.

6.3.5 Sulfato de hidrazina. $(\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4)$.

6.3.6 Solución de sulfato de hidrazina. Se disuelve 1,5 g de sulfato de hidrazina en 1 L de agua. Esta solución se deteriora al estar almacenada. Se debe desechar después de tres semanas.

6.3.7 Reactivo de hidrazina molibdato. Se diluyen 25 mL de solución de molibdato de amonio en 80 mL de agua. Se añaden 10 mL de solución de sulfato de hidrazina y se diluyen hasta 100 mL con agua. Se preparan 50 mL para cada determinación y para la determinación teórica o blanco. Esta mezcla es inestable y se debe preparar inmediatamente antes de ser utilizada.

6.3.8 Fosfato de potasio. (KH_2PO_4). Se debe secar en un horno a 105°C . Se enfría y almacena en un desecador.

6.3.9 Acido sulfúrico, (1+10). Se añade cuidadosamente (véase nota 9) 100 mL de ácido sulfúrico (96%) en 1 L de agua.

6.3.10 Solución concentrada de fósforo. (1000 mg/L). Se disuelven ($4,393 \pm 0,002$) g de fosfato de potasio (véase el punto 6.3.8) en 150 mL de ácido sulfúrico (1 + 10) y se diluye con agua hasta 1 L.

6.3.11 Solución patrón de fósforo. (10 mg/L). Se vierte por medio de una pipeta 10 mL de solución concentrada de fósforo (véase el punto 6.3.10) a un matraz volumétrico de 1 L y se diluye con agua.

6.3.12 Oxido de zinc. (ZnO) anhidro.

6.3.13 Matraces volumétricos. De 100 mL y 1 L de capacidad, del tipo de bulbo en el cuello (véase nota 13).

NOTA 13. Debido a que los compuestos de lavado pueden contener fosfatos que podrían a su vez adherirse al recipiente de vidrio, es recomendable mantener una reserva de recipientes de vidrio y de crisoles para ser utilizados exclusivamente en este método. A fin de poder lavar el recipiente de vidrio adecuadamente, se hierve en ácido sulfúrico (1+10) y se enjuaga bien con agua destilada.

6.3.14 Crisoles, de porcelana, de forma alta (véase nota 13).

6.3.15 Bureta, de 10 mL de capacidad (véase nota 13).

6.3.16 Pipetas Pasteur desechables.

6.3.17 Tubo de medición de óxido de zinc. Se agregan $(2,0 \pm 0,1)$ g de óxido de zinc en un tubo, por ejemplo en un tubo centrífugo de 15 mL. Se golpea suavemente a fin de que el reactivo se asiente y se marca el tubo en el nivel del reactivo. Este tubo debe ser utilizado para distribuir el reactivo dentro de los crisoles.

6.4 PROCEDIMIENTO

6.4.1 Descomposición de la muestra

6.4.1.1 Gasolinas. Se determina la densidad relativa de la gasolina a temperatura ambiente siguiendo el procedimiento descrito por la Norma Venezolana COVENIN 1143. Utilizando un tubo de medición, se añaden $(2,0 \pm 0,1)$ g de óxido de zinc en un crisol de porcelana limpio y seco y que no haya sido grabado. Se hace una depresión profunda en el centro de la carga de óxido con una vara agitadora. Se vierte por medio de una pipeta la cantidad de muestra apropiada (véase tabla 2) dentro del crisol. Se debe utilizar la pipeta de manera tal que la muestra fluya hacia el fondo de la depresión que se hizo en el óxido. Después de realizada la transferencia, se debe golpear suavemente el crisol hasta llenar la depresión de manera que la muestra esté cubierta por una capa de óxido. Al mismo tiempo, se debe iniciar una determinación teórica del blanco en 2 g de óxido de zinc. Se debe quemar la gasolina pasando una llama sobre la parte superior del crisol. Cuando cese la ignición, se calienta el crisol y su contenido sobre una llama baja durante unos pocos minutos, y luego se aplica más calor (véase nota 14). Mientras el crisol esté al rojo vivo, debe quemarse cuidadosamente el carbón restante desde la parte superior del óxido con la llama abierta desde un segundo mechero.

NOTA 14. La combustión puede ser completada colocando el crisol en una mufla a $720^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ durante 10 min.

6.4.1.2 Aceites y aditivos concentrados. Utilizando un tubo de medición se añaden $(2,0 \pm 0,1)$ g de óxido de zinc en un crisol de porcelana limpio y seco y que no haya sido grabado. Se hace una depresión profunda en el centro de la carga de óxido con una vara agitadora y se pesa. Se agrega una muestra de tamaño apropiado (véase tabla 2) y se vuelve a pesar. Se golpea suavemente el crisol hasta que la depresión se llene y la muestra esté cubierta por una capa de óxido. Al mismo tiempo, debe iniciarse una determinación en blanco en 2 g de óxido de zinc. Se quema calentando fuertemente el crisol en la parte superior de la llama de un mechero.

Quando la muestra comience a quemarse, se retira la llama del mechero y se permite que la muestra se quemé libremente. Cuando la muestra ya no se quemé por sí sola, se calienta fuertemente desde la parte superior hasta que la materia orgánica volátil se haya descompuesto completamente. Esta manera de calentar es importante, dado que los

vapores de aceite que se elevan deben entrar en contacto con una capa caliente de óxido de zinc. Finalmente, se calienta la parte inferior del crisol moderadamente durante 5 min o hasta que todo el carbón haya sido removido completamente (véase nota 14).

6.4.2 Desarrollo del color.

6.4.2.1 Una vez que se haya enfriado, se transfiere el crisol a un vaso de precipitados de 150 mL y se añaden 25 mL de ácido sulfúrico 1+10 (véase nota 9). Se calienta lentamente sobre una plancha hasta que el óxido se haya disuelto completamente. Una vez enfriado se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL utilizando no más de 25 mL de agua para enjuagar.

6.4.2.2 En caso de que se necesite una alícuota (véase tabla 2), se diluye hasta la marca con agua y se mezcla bien. Se deja que cualquier material insoluble se asiente o se filtra una porción a través de un papel de filtro. A continuación se vierte con ayuda de una pipeta la alícuota adecuada de la solución clara de la muestra dentro de un segundo matraz volumétrico de 100 mL y se añaden 10 mL de ácido sulfúrico 1+10 (véase nota 15).

NOTA 15. No se debe añadir el ácido 1+10 si se va a utilizar toda la solución para el desarrollo del color, dado que en ese caso la solución contendrá suficiente ácido.

6.4.2.3 Se añaden 50 mL de reactivo de hidrazina molibdato a cada matraz y se diluye hasta la marca con agua y se mezcla bien. Los matraces se sumergen en un baño de manera tal que el contenido esté cubierto con agua hirviendo durante 25 min. Se enfría inmediatamente a temperatura ambiente en un baño de agua fría. El color desarrollado se mantendrá estable durante 2 h.

6.4.3 Medición del color. Se coloca el instrumento en cero absorbancia utilizando agua y se mide el color de la determinación del blanco y de las soluciones de la muestra (véase nota 16). En caso de que en cualquier muestra se obtenga una lectura de escala que indique más de 0,10 mg o menos de 0,010 mg de fósforo en el matraz, se repite el desarrollo del color utilizando una alícuota de tamaño adecuado o se repite la determinación utilizando una muestra fresca.

NOTA 16. En caso de obtenerse una lectura de escala equivalente a más de 0,005 mg en la determinación teórica, se desechan todas las determinaciones, se prepara un nuevo conjunto de reactivos y se repiten las pruebas del blanco hasta localizar la fuente de contaminación. Se ha demostrado que el óxido de zinc es la fuente más común de contaminación (véase nota 13).

6.4.4 Calibración

6.4.4.1 Utilizando la bureta de 10 mL, se transfieren porciones de (2, 4, 6, 8 y 10) mL de la solución patrón de fósforo (10 mg/L) en matraces volumétricos de 100 mL (véase nota 13). Se añaden 10 mL de ácido sulfúrico 1+10 en un matraz vacío que servirá para la determinación en blanco del reactivo. Se añaden 50 mL del reactivo de hidrazina molibdato en cada matraz y se diluye hasta la marca con agua. Se mezcla bien. Se sumerge el matraz en un baño de manera tal que su contenido se encuentre cubierto con agua hirviendo durante 25 min. Se enfria inmediatamente a temperatura ambiente en un baño de agua fría. El color desarrollado se mantendrá estable durante 2 h, por lo menos.

6.4.4.2 Se ajusta el instrumento a cero absorbancia con la determinación del blanco. Se determinan y registran las lecturas de la escala para cada una de las soluciones patrón y se prepara una curva de calibración de las lecturas de escala en comparación con los contenidos de fósforo correspondientes en miligramos.

6.5 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

6.5.1 El contenido de fósforo en gasolinas, expresado en % p/p, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Fósforo, \% p/p} = \frac{Pr - Pb}{10SV}$$

6.5.2 El contenido de fósforo en gasolinas, expresado en ppm, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Fósforo, ppm} = \frac{1000(Pr - Pb)}{SV}$$

6.5.3 El contenido de fósforo en aceites, expresado en % p/p, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Fósforo, \% p/p} = \frac{\frac{100}{A}(Pr - Pb)}{10M}$$

donde:

Pr = contenido de fósforo en la muestra, mg.

Pb = contenido de fósforo en la solución teórica o blanco, mg.

S = densidad relativa de la muestra.

V = volumen de la muestra, mL.

M = peso de la muestra, g.

A = alicuota, mL; A = 100 cuando se utiliza toda la muestra.

7 INFORME

Véase punto 4.6.

8 PRECISION

Los resultados obtenidos por este método se considerarán satisfactorias si se encuentran dentro de un 7,5% del valor promedio.

9 TIEMPO DE ANALISIS

9.1 El tiempo estimado para realizar un análisis es de 6 h, considerando que tanto las soluciones como el material de laboratorio están preparados.

9.2 Las horas-hombre estimadas para realizar un análisis son 4.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM D 1091-91 Standard Test Method for Phosphorus in Lubricating Oils and Additives. Annual Book of ASTM Standard. Vol. 05.01. 1992.
- MOBIL 71-82 Phosphorus in Organic Materials (Zinc Oxide-Colorimetric Method). Mobil Methods. 1982.



Véase punto 4.6.

Los resultados obtenidos por este método se considerarán satisfactorios si se encuentran dentro de un 7,5% del valor promedio.

TIEMPO DE ANALISIS

- 9.1 El tiempo estimado para realizar un análisis es de 6 h, considerando que tanto las soluciones como el material de laboratorio están preparados.
- 9.2 Las horas-hombre estimadas para realizar el análisis son 4.



TABLA 1

TAMAÑO DE LA MUESTRA

Contenido de fósforo, %		Peso aproximado de la muestra, g	Precisión del peso +/-, g	
Método fotométrico (molibdovanadato)				
0,002	a	0,2	2	0,004
0,2	a	2	0,2	0,0004
Método gravimétrico				
2	a	5	2	0,004
5	a	10	1	0,003
10	a	15	0,7	0,002
15	a	25	0,4	0,001

TABLA 2

Porcentaje previsto de fósforo	Gasolinas, mL	Aceites y aditivos concentrados, g	Alícuota, mL
< 0,003 (30 ppm)	2	2	Ninguna
0,003 - 0,01	1	1	Ninguna
0,01 - 0,1		0,1	Ninguna
0,1 - 1,0		0,1	25
1,0 - 5,0		0,025	10
5,0 - 10,0		0,025	2

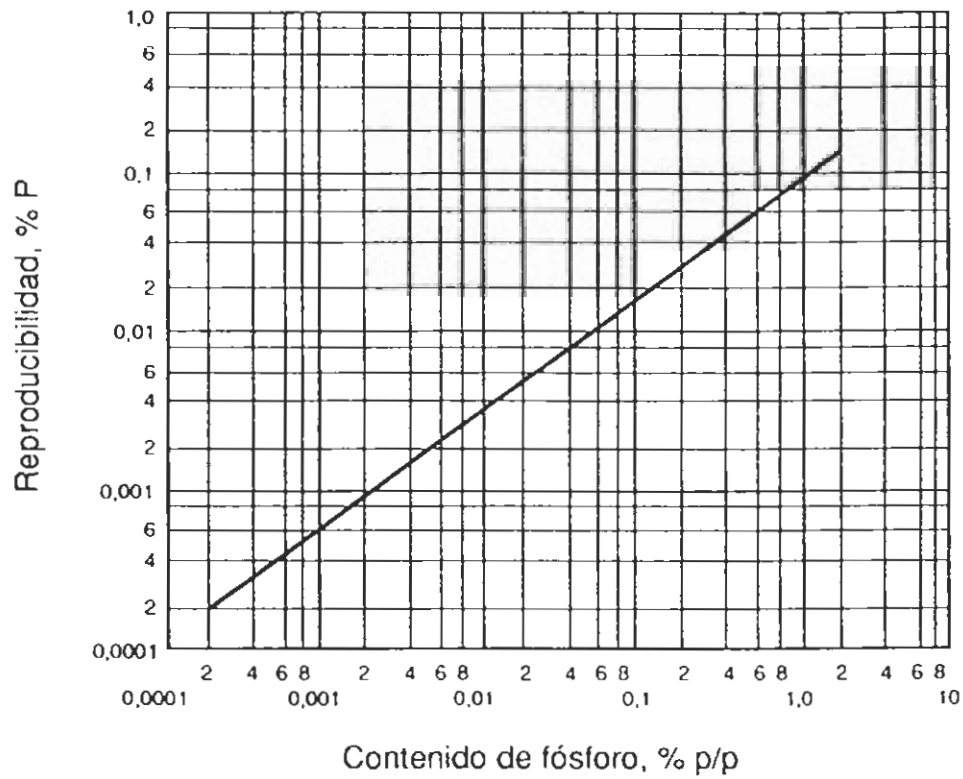


FIG. 3 REPRODUCIBILIDAD DEL METODO FOTOMETRICO

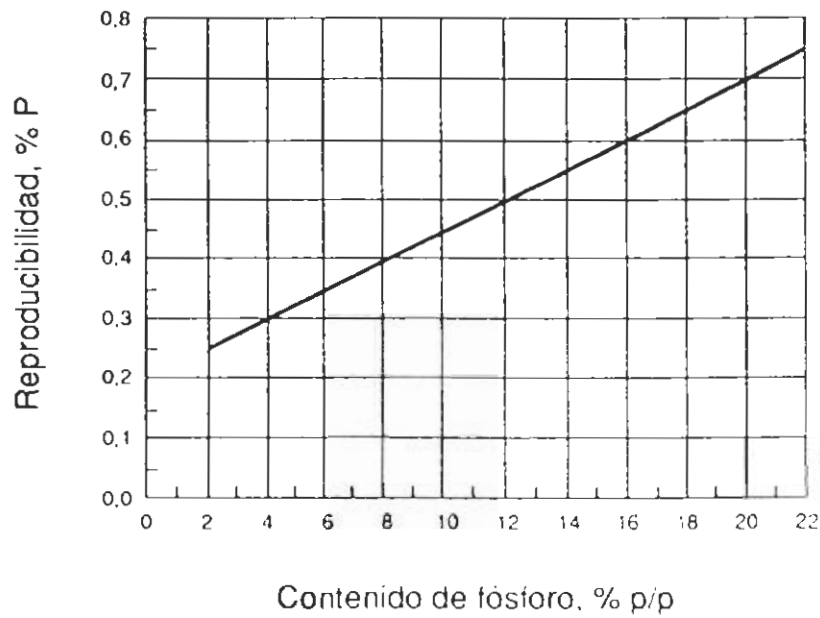


FIG. 4 REPRODUCIBILIDAD DEL METODO GRAVIMETRICO

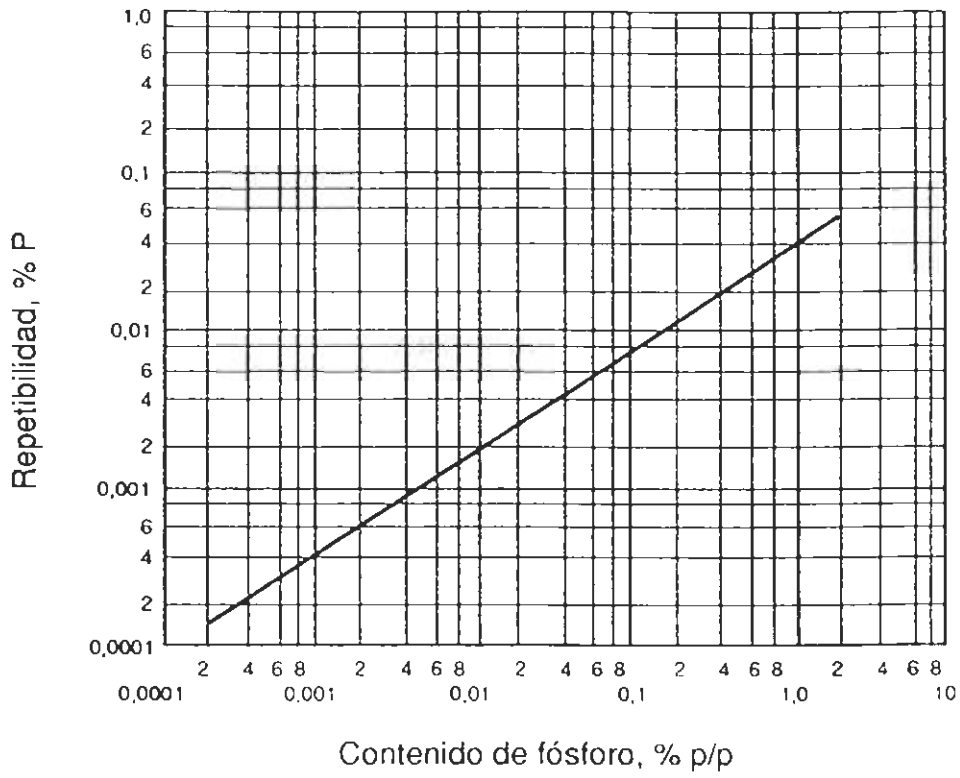


FIG. 1 REPETIBILIDAD DEL METODO FOTOMETRICO

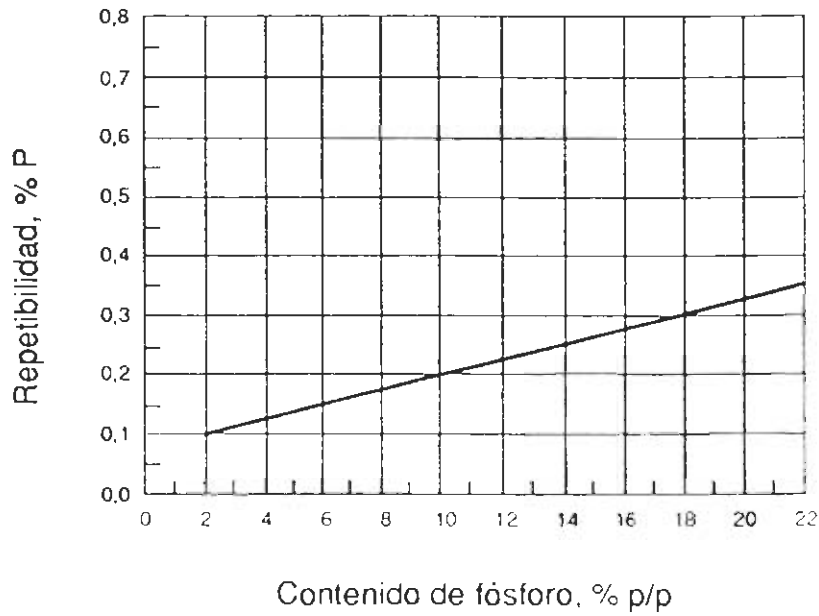


FIG. 2 REPETIBILIDAD DEL METODO GRAVIMETRICO

COVENIN
3010-93

CATEGORIA
D

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12
CARACAS

publicación de:



CDU: 665.76:621.892:543.062

ISBN: 980-06-1100-2

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Aceite, lubricante, aditivo, fósforo, método fotométrico, método gravimétrico, método colorimétrico, concentrado.