



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
52256—
2004

БЕНЗИНЫ

Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ,
метанола, этанола и *трет*-бутанола
методом инфракрасной спектроскопии

Издание официальное

Предисловие

Задачи, основные принципы и правила проведения работ по государственной стандартизации в Российской Федерации установлены ГОСТ Р 1.0—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Основные положения» и ГОСТ Р 1.2—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (ОАО «ВНИИНП»)

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 сентября 2004 г. № 20-ст

3 Настоящий стандарт представляет собой аутентичный текст ASTM D 5845—95 «Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, МЕТАНОЛА, ЭТАНОЛА и ТРЕТ-БУТАНОЛА В БЕНЗИНЕ методом инфракрасной спектроскопии»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст этих изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Сущность метода	1
5 Значение метода	2
6 Аппаратура	2
7 Реактивы и материалы	2
8 Отбор проб	3
9 Калибровка инфракрасного спектрометра	3
10 Стандартные образцы для контроля качества результатов испытаний	5
11 Проведение испытания	6
12 Расчет	6
13 Обработка результатов	7
14 Точность и отклонение	7
Приложение А (справочное) Перечень нормативных документов, применяемых в настоящем стандарте	8

Поправка к ГОСТ Р 52256—2004 Бензины. Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и *трет*-бутанола методом инфракрасной спектроскопии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 13.1. Второй абзац	—	За отсутствие принимается концентрация метанола менее указанного минимального значения диапазона определяемых концентраций (1.1).

(ИУС № 7 2009 г.)

БЕНЗИНЫ

Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и *трет*-бутанола методом инфракрасной спектроскопии

Gasolines. Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, methanol, ethanol and *tert*-butanol by method of infra-red spectroscopy

Дата введения — 2005—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий метод распространяется на определение метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ), *трет*-амил-метилового эфира (ТАМЭ), диизопропилового эфира (ДИПЭ), метанола, этанола, *трет*-бутанола в бензине с помощью инфракрасной спектроскопии.

Этот метод может быть использован для определения массовой доли метанола от 0,1 % до 6 %; этанола — от 0,1 % до 11 %; *трет*-бутанола — от 0,1 % до 14 % и ДИПЭ, МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ — от 0,1 % до 20 %.

1.2 В качестве единиц измерения используют единицы СИ.

1.3 Соответствующие мероприятия по технике безопасности и охране здоровья, регламентирующие ограничения перед использованием, устанавливает пользователь стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на нормативные документы, указанные в приложении А.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте использованы следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 **оксигенат**: Кислородсодержащее органическое соединение, которое может быть использовано как топливо или добавка к топливу, например различные спирты и простые эфиры.

3.2 **многомерная калибровка**: Процесс создания калибровочной модели с использованием многомерных математических соотношений для корреляции измеренных значений оптических плотностей, полученных для ряда калибровочных образцов и концентраций стандартных компонентов этих образцов или определенных свойств ряда образцов.

Результатирующую многомерную калибровочную модель применяют для анализа спектров неизвестных образцов при оценке концентрации компонента или определенных свойств неизвестного образца.

4 Сущность метода

4.1 Образец бензина вводят в ячейку для жидкого образца. Пучок инфракрасных лучей, пройдя через образец, попадает на детектор, и сигнал детектора регистрируется.

Область инфракрасного спектра выбирают с помощью установки высокоселективных полосных фильтров перед или после образца или математическим выбором областей после получения полного спектра. Проводят многомерный математический анализ, преобразующий сигнал детектора для выбранных областей в спектре неизвестного образца в концентрацию каждого компонента.

5 Значение метода

5.1 Спирты и простые эфиры вводят в бензин для получения «реформулированного» бензина с пониженными выбросами или для повышения октанового числа. Тип и концентрацию различных оксигенатов устанавливают в спецификациях и нормативных документах для обеспечения приемлемого качества товарного бензина.

К числу проблем, связанных с оксигенатными топливами, относятся приемистость, давление насыщенных паров, разделение фаз и выбросы от испарения.

5.2 Этот метод быстрее, проще и дешевле других современных методов.

5.3 Метод можно применять для качественного контроля при производстве бензина.

5.4 Этот метод не коррелируется с методом [8].

5.5 Для некоторых образцов, испытанных в межлабораторных испытаниях, наблюдались ошибочные показатели с положительным знаком. Поскольку в межлабораторных испытаниях используют ограниченное число базовых бензинов, окончательное утверждение относительно ожидаемой чистоты или значений ошибочных показаний с положительным знаком, ожидаемых в более широком диапазоне базовых бензинов, сделано быть не может.

6 Аппаратура

6.1 Инфракрасный спектрометр (ИК-спектрометр) в средней части спектра одного из типов, приведенных в 6.1.1—6.1.3.

6.1.1 ИК-спектрометр с фильтром

В приборе использованы источник ИК-излучения, ячейка, пропускающая ИК-лучи, или жидкостная ячейка с полным внутренним отражением, волновой избирательный фильтр, модулятор, детектор аналого-цифрового преобразователя, микропроцессор и устройство ввода образца.

6.1.2 ИК-спектрометр с Фурье-преобразователем

В приборе использованы источник ИК-излучения, ячейка, пропускающая ИК-лучи, или жидкостная ячейка с полным внутренним отражением, сканирующий интерферометр, детектор, аналого-цифровой преобразователь, микропроцессор и устройство ввода образца.

6.1.3 Дисперсионный ИК-спектрометр

В приборе использованы источник ИК-излучения, ячейка, пропускающая ИК-лучи, или жидкостная кювета с полным внутренним отражением, волновой дисперсионный элемент (решетка или призма), модулятор, детектор, аналого-цифровой преобразователь, микропроцессор и устройство введения образца.

7 Реактивы и материалы

7.1 Стандарты для калибровки и проверочные растворы для контроля качества

При подготовке образцов для калибровки и проверки контроля качества следует использовать химические вещества чистотой не менее 99 %. При отсутствии реактивов высокой степени чистоты должен быть проведен точный анализ реактива с использованием соответствующим образом откалиброванного газового хроматографа и/или других методов (например определение воды).

7.1.1 Базовые бензины, не содержащие оксигенатов.

7.1.2 Метанол.

7.1.3 Этанол.

7.1.4 *Трет*-бутанол.

7.1.5 МТБЭ.

7.1.6 ЭТБЭ.

7.1.7 ТАМЭ.

7.1.8 ДИПЭ.

Предостережение — Эти вещества воспламеняются и могут быть опасны при попадании внутрь или вдыхании.

8 Отбор проб

8.1 Общие требования

8.1.1 Во избежание потерь от испарения и изменения состава обращение с пробами должно быть очень осторожным.

8.1.2 Пробы бензина отбирают методами, установленными в нормативных документах или в Руководстве [3] (или эквивалентными). Нельзя использовать метод отбора проб вытеснением водой, так как некоторые спирты или простые эфиры могут быть экстрагированы в водную фазу.

8.1.3 Пробы необходимо хранить в ледяной бане или в холодильнике при температуре от 0 °C до 5 °C и защищать от воздействия высоких температур до испытания.

8.1.4 Не допускается хранить пробы в протекающих контейнерах. При обнаружении утечки контейнер выбрасывают и получают новую пробу.

8.1.5 Контейнер с пробой должен быть заполнен не менее чем на 80 %. Если контейнеры наполнены менее чем на 80 % или их несколько раз открывали и отбирали пробы, необходимо получить новую пробу.

8.2 Обращение с пробой во время анализа

8.2.1 Перед анализом образцов методом ИК-спектроскопии температуру пробы необходимо довести до 15 °C—38 °C.

8.2.2 После отбора пробы контейнер герметично закрывают и хранят в ледяной бане или холодильнике при температуре от 0 °C до 5 °C.

9 Калибровка инфракрасного спектрометра

9.1 Подготовка к калибровке

Подготавливают прибор к работе в соответствии с инструкцией фирмы-изготовителя.

9.2 Калибровка

Каждый прибор должен быть откалиброван фирмой-изготовителем или пользователем в соответствии с Руководством [7], которое используют для многомерной калибровки инфракрасных спектрометров, используемых для определения физических характеристик нефтяных и нефтехимических продуктов, и излагает процедуры обработки данных, проведения калибровки и проверки правильности калибровки. С целью улучшения калибровки или статистического прогнозирования для многомерных ИК-моделей специально не рекомендуется учитывать отклонения и наклон кривой.

9.3 Проверка правильности калибровки

Для обеспечения точности результатов определения каждого типа оксигената в присутствии типичных компонентов бензина или других оксигенатов необходимо проверять правильность калибровки прибора.

Основные классы соединений, которые вызывают помехи, включают ароматические углеводороды, разветвленные алифатические углеводороды и другие оксигенаты (отличные от определяемого оксигената).

9.3.1 Подготовка стандартных образцов

Минимальный набор матриц для приготовления эталонов приведен в таблице 1.

Могут быть использованы дополнительные стандартные образцы. Готовят многокомпонентные стандартные образцы оксигенатов в соответствии с [4] или в соответствующем масштабе для большего числа смесей.

Чтобы убедиться в отсутствии оксигенатов, мешающих определению в базовых бензинах, их необходимо предварительно проанализировать методом газовой хроматографии [5], [6] или [8].

Для определения влияния углеводородной матрицы базовых бензинов эти бензины, использованные для приготовления стандартных растворов для проверки калибровки, должны отличаться от базовых, использованных для подготовки стандартных образцов в процессе калибровки.

Таблица 1 — Минимальный набор матриц для проверки правильности калибровки

Образец	Обозначение базового бензина	Массовая доля, %						
		МТБЭ	ТАМЭ	ЭТБЭ	Этанол	Метанол	Трет-бутанол	ДИПЭ
1	А	—	—	—	10	—	—	—
2		—	—	—	5	—	—	—
3		16,5	—	—	—	—	—	—
4		9	—	—	—	1,5	2	—
5		—	18,5	—	—	—	—	—
6		4	12	—	—	—	—	1,25
7		—	—	17	—	—	—	—
8		—	—	9,5	4	—	—	—
9		—	—	—	—	5,5	—	—
10		—	—	—	3	3,5	—	—
11		—	—	—	—	—	12	—
12		—	9	—	—	—	6	—
13		—	—	—	—	—	—	16,5
14		—	—	7	—	—	—	10
15		7	3	6	—	—	—	—
16		5	5	3	—	—	3	5
17		—	1,5	—	2	2	—	—
18		2	—	—	7	—	—	—
19	В	—	—	—	9	—	—	—
20		—	—	—	6	—	—	—
21		14	—	—	—	—	—	—
22		10	—	—	—	2	1,5	—
23		—	16,5	—	—	—	—	—
24		4	11	—	—	—	—	2
25		—	—	15,5	—	—	—	—
26		—	—	8	5	—	—	—
27		—	—	—	—	5	—	—
28		—	—	—	3	3,5	—	—
29		—	—	—	—	—	12	—
30		—	5	—	—	—	8	—
31		—	—	—	—	—	—	16,5
32		—	—	6	—	—	—	9
33		6	3	4	—	—	—	—
34		2	8	2	—	—	4	7
35		—	1,5	—	1,5	1,5	—	—
36		8	—	—	4	—	—	—

Примечание — Базовый бензин А должен содержать не менее 60 % алкилата. Рекомендуемый состав базового бензина А: 60 % алкилата, 30 % широкой фракции бензина риформинга и 10 % легкого прямогонного бензина.

Базовый бензин В должен содержать не менее 60 % широкой фракции бензина риформинга. Рекомендуемый состав бензина В: 60 % широкой фракции бензина риформинга, 30 % бензина ККФ и 10 % легкого прямогонного бензина.

Чтобы свести к минимуму испарение легких компонентов, все химические вещества и бензины, используемые для приготовления стандартных образцов, выдерживают при температуре от 5 °С до 20 °С.

Ни один из образцов или базовых бензинов, использованных при проверке правильности калибровки, не должен использоваться для самой калибровки (или повторной калибровки) прибора.

9.3.2 Анализ стандартных образцов

Метод анализа стандартных образцов для проверки правильности калибровки приведен в разделе 11.

В случае необходимости результаты переводят из объемных в массовые проценты (раздел 12).

9.3.3 Критерии для подтверждения правильности калибровки

Калибровку считают правильной, если полностью соблюдены требования 9.3.3.1—9.3.3.3.

9.3.3.1 Точность анализа каждого оксигената

Результаты анализа каждого из оксигенатов в каждом стандартном образце должны быть в пределах, установленных в таблице 2.

Если известно, что какой-либо компонент не присутствует в отдельном стандартном образце для проверки правильности калибровки, отклонение, определенное для этого компонента, должно быть ниже указанного в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 — Максимальная ошибка, допустимая при проверке правильности калибровки

Наименование оксигената	Ошибка, %, не более	
	Оксигенат присутствует	Оксигенат не присутствует
МТБЭ	1,5	0,9
ТАМЭ	2,0	1,8
ЭТБЭ	1,2	1,9
Этанол	0,9	0,6
Метанол	0,6	0,3
Трет-бутанол	0,9	0,9
ДИПЭ	1,2	0,9

9.3.3.2 Общая точность

Сумма расчетных стандартных отклонений (SEP) для каждого анализируемого компонента и для всех образцов в наборе образцов при проверке правильности калибровки приведена в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 — Максимальное стандартное расчетное отклонение, допустимое при проверке правильности калибровки

Наименование оксигената	Сумма SEP для образцов, содержащих оксигенат, %, не более	Сумма SEP для всех образцов во всех эталонах, приготовленных для проверки правильности калибровки, %, не более
МТБЭ	0,9	0,5
ТАМЭ	1,2	0,9
ЭТБЭ	0,75	0,6
Этанол	0,4	0,25
Метанол	0,25	0,15
Трет-бутанол	0,55	0,45
ДИПЭ	0,6	0,35

9.3.3.3 Повторяемость

Анализ каждого стандартного образца, приготовленного для проверки правильности калибровки, должен анализироваться дважды. Результаты повторных определений любого образца не должны различаться более чем на 0,3 %.

9.3.4 Частота проведения проверки правильности калибровки

Правильность калибровки определяют при наладке спектрометра, после ремонта или в случае сомнений в правильности результатов анализа. Если результаты выходят за допустимые отклонения, необходимо провести повторную калибровку спектрометра и соответственно процедуру проверки правильности калибровки.

10 Стандартные образцы для контроля качества результатов испытаний

10.1 Правильность работы прибора определяют ежедневно проведением анализа, по крайней мере, одного стандартного образца с определенной массовой долей оксигенатов. Стандартные образцы должны быть составлены в процентах в соответствии с [4] и с ожидаемым уровнем концентрации кислорода для этого оксигената.

Рекомендуемые массовые доли оксигенатов в стандартных образцах контроля качества приведены в таблице 4.

10.2 Полученные содержания индивидуальных оксигенатов должны соответствовать значениям в подготовленном стандартном образце контроля качества, например МТБЭ ($14,0 \pm 0,7$) % или с точностью $\pm 0,3$ %, абс., независимо от концентрации оксигената, например метанол ($4,0 \pm 0,3$) %.

Если содержание индивидуального оксигената выходит за пределы указанного диапазона, то проводят повторную калибровку прибора в соответствии с [7].

Т а б л и ц а 4 — Рекомендуемые массовые доли оксигенатов в стандартных образцах

Наименование оксигената	Заданная массовая доля оксигената, %, при массовой доле кислорода (O ₂)		
	2,00 %	2,7 %	3,5 %
Метанол	4,00	5,41	—
Этанол	5,76	7,77	10,1
Трет-бутанол	9,26	12,5	—
МТБЭ	11,0	14,9	—
ТАМЭ	12,8	17,2	—
ДИПЭ	12,8	17,2	—
ЭТБЭ	12,8	17,2	—

Не допускается использовать для калибровки или повторной калибровки прибора стандартные образцы контроля качества. Не допускается анализировать образцы без соблюдения требований к контролю качества результатов испытания.

11 Проведение испытания

11.1 Выдерживают анализируемые пробы при температуре от 15 °С до 38 °С.

11.2 В соответствии с инструкциями фирмы-изготовителя устанавливают базовую линию прибора и вводят образец в ячейку. Если есть указание в инструкции, для установления базовой линии используют неоксигенированный бензин, который отличается от неоксигенированного бензина, использованного для приготовления стандартных образцов для калибровки стандартных образцов при проверке правильности калибровки или стандартных образцов контроля качества результатов испытания.

11.3 Тщательно очищают ячейку, вводя в нее достаточное количество образца, чтобы обеспечить не менее 3-кратного промывания ячейки испытуемым раствором.

11.4 Перед испытанием неизвестных образцов устанавливают удовлетворительность работы прибора испытанием стандартных образцов контроля качества (раздел 10).

11.5 Вводят образец способом, установленным изготовителем, и получают показания, фиксируемые прибором.

12 Расчет

12.1 Преобразование концентрации оксигенатов в массовые доли

Если показания прибора даются в объемных процентах для каждого компонента, результаты m_i переводят в массовые проценты по формуле

$$m_i = V_i (D_i/D_f), \quad (1)$$

где m_i — массовая доля каждого определяемого оксигената, %;

V_i — объемная доля каждого оксигената, %;

D_i — относительная плотность индивидуального оксигената при 15 °С (таблица 5);

D_f — относительная плотность исследуемого топлива при 15 °С, определенная методом [1] или [2].

Если плотность не измерялась, используют предполагаемую плотность 0,742.

12.2 Общая массовая доля кислорода

Общую массовую долю кислорода в топливе W_{tot} , %, определяют по сумме массовых долей кислорода в каждом оксигенантном компоненте, определенном в 12.1, по формуле

$$W_{\text{tot}} = \Sigma[(m_i \cdot 16,0 \cdot N_i) / M_i], \quad (2)$$

где m_i — массовая доля каждого оксигената, %;

16,0 — атомная масса кислорода;

N_i — число атомов кислорода в молекуле оксигената;

M_i — молекулярная масса молекулы оксигената, указанная в таблице 5.

13 Обработка результатов

13.1 Результаты анализа каждого оксигената и общее содержание кислорода определяют с точностью до 0,1 %.

Т а б л и ц а 5 — Соответствующие физические константы

Наименование компонента	CAS номер	Молекулярная масса	Относительная плотность при 15 °C
Метанол	67—56—1	32,04	0,7963
Этанол	64—17—5	46,07	0,7939
<i>Трет</i> -бутанол	75—65—0	74,12	0,7922
МТБЭ	1634—04—4	88,15	0,7460
ДИПЭ	108—20—3	102,18	0,7300
ЭТБЭ	637—92—3	102,18	0,7452
ТАМЭ	994—05—8	102,18	0,7758

14 Точность и отклонение

14.1 Точность метода устанавливают путем статистического исследования результатов межлабораторных испытаний.

14.2 Повторяемость (сходимость)

Расхождение результатов последовательных определений, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном исполнении метода, не должно превышать указанные значения более чем в одном случае из двадцати.

Наименование оксигената	Повторяемость (сходимость), %
МТБЭ	0,13
ТАМЭ	0,13
ЭТБЭ	0,15
Этанол	0,13
Метанол	0,07
<i>Трет</i> -бутанол	0,10
ДИПЭ	0,14
Общее содержание кислорода	0,05

14.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичных испытуемых материалах в течение длительного времени, не должно превышать указанные значения более чем в одном случае из двадцати.

Наименование оксигената	Воспроизводимость, %
МТБЭ	0,98
ТАМЭ	1,36
ЭТБЭ	0,77
Этанол	0,59
Метанол	0,37
<i>Трет</i> -бутанол	0,59
ДИПЭ	0,79
Общее содержание кислорода	0,30

14.4 Отклонение

При проведении лабораторных испытаний проб не наблюдалось значительных отклонений. В то же время нельзя с полной определенностью утверждать, что отклонение отсутствует, так как был исследован недостаточно широкий диапазон базовых бензинов. Поэтому можно говорить только о тех значениях, которые наблюдались в межлабораторных испытаниях.

Приложение А
(справочное)

Перечень нормативных документов, применяемых в настоящем стандарте

- [1] ASTM D 1298 Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса), плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром
- [2] ASTM D 4052 Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей электронным плотнометром
- [3] ASTM D 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов
- [4] ASTM D 4307 Руководство по приготовлению жидких смесей для использования в качестве эталонов для анализа
- [5] ASTM D 4815 Метод определения МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, *трет*-амилового спирта и спиртов от C₁ до C₄ в бензине с помощью газовой хроматографии
- [6] ASTM D 5599 Метод определения оксигенатов в бензине с помощью газовой хроматографии с кислородселективным пламенно-ионизационным детектором
- [7] ASTM E 1655 Руководство по инфракрасному многомерному количественному анализу
- [8] GC/OFID EPA Метод определения кислорода и оксигената (с помощью газовой хроматографии с кислородселективным пламенно-ионизационным детектированием)

УДК 662.69:006.354

ОКС 75.160.20

Б19

ОКСТУ 0209

Ключевые слова: спирты; диизопропиловый эфир; этанол; эфиры; этил-*трет*-бутиловый эфир; метанол; метил-*трет*-бутиловый эфир; автомобильный бензин; оксигенат; *трет*-амиловый эфир; *трет*-бутанол

Редактор Т.А. Леонова
Технический редактор В.Н. Прусакова
Корректор Т.И. Кононенко
Компьютерная верстка Л.А. Круговой

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000.

Сдано в печать 04.10.2004.

Подписано в печать 07.10.2004.

Усл. печ. л. 1,40.

Уч.-изд. л. 1,00.

Тираж 500 экз.

С 4141. Зак. 872.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.

<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

Плр № 080102