



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ  
СОЮЗА ССР

## **БЕНЗИНЫ ЭТИЛИРОВАННЫЕ**

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БРОМИСТЫХ  
И ХЛОРИСТЫХ ВЫНОСИТЕЛЕЙ**

**ГОСТ 6073—75**

**Издание официальное**

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ  
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР  
Москва**

**РАЗРАБОТАН** Государственным научно-исследовательским институтом химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС)

Зам. директора Чернышев Е. А.

Руководители темы: Бондаревская Е. А., Зубова М. М., Азев В. С.

Исполнители: Поцепкина Р. Н., Шелейкис Н. И., Сахарова Л. П.

**ВНЕСЕН** Министерством химической промышленности

Зам. министра Власкин Е. Ф.

**ПОДГОТОВЛЕН К УТВЕРЖДЕНИЮ** Всесоюзным научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИС)

Директор Гличев В. С.

**УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 11 апреля 1975 г. № 914

## БЕНЗИНЫ ЭТИЛИРОВАННЫЕ

Метод определения содержания бромистых  
и хлористых выносителейEthylated benzines. The methods for determination  
of the content of bromine and chlorine scavengersГОСТ  
6073—75Взамен  
ГОСТ 6073—51Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров  
СССР от 11 апреля 1975 г. № 914 срок действия установлен

с 01.01 1976 г.

~~до 01.01 1981 г.~~Несоблюдение стандарта преследуется по закону *201 04/01.11.2*  
*(2/93)*

Настоящий стандарт распространяется на этилированные бензины и устанавливает метод определения содержания бромистых (бромистого этила, дибромэтана) и хлористых (дихлорэтана) выносителей в этилированных авиационных и автомобильных бензинах.

Сущность метода заключается в отщеплении брома или хлора спиртовым раствором щелочи при нагревании и количественном их определении потенциометрическим титрованием раствором азотнокислого серебра.

Применение метода предусматривается при проведении испытаний по комплексу методов квалификационной оценки этилированных бензинов и научно-исследовательских работ.

## 1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

1.1. При определении содержания бромистых и хлористых выносителей в этилированных бензинах должны применяться:

рН-метр-милливольтметр лабораторный типа рН-340 или ЛПУ-01;

коробка переходная к рН-метр-милливольтметру лабораторному, типа рН-340;

электрод серебряный или проволока серебряная диаметром 0,8—2,0 мм;



- электрод стеклянный, типа ЭСЛ-41-Г-0,4;  
электрод хлорсеребряный или насыщенный каломельный, типа ЭВЛ-1-Ц-3;  
блок автоматического титрования БАТ-12 ЛМ;  
потенциометр электронный автоматический самопишущий с записью на ленточной диаграмме ЭПП-09 МЗ по ГОСТ 7164—71;  
мешалка электромагнитная ММ-2 или ММ-3;  
ключ электролитический: готовят заполнением П-образного стеклянного сифона горячим раствором агара в растворе азотно-кислого калия, для приготовления которого 3 г агара и 10 г азотнокислого калия растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды; после наполнения сифон охлаждают до затвердевания раствора;  
склянки для бомб прибора ЛСАТ или ампулы из термостойкого стекла с толщиной стенок не менее 0,5 мм;  
стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 10394—72, вместимостью 50 и 150 мл (стакан для титрования);  
воронки стеклянные по ГОСТ 8613—64, типов I а и VIII, вместимостью 100 мл;  
приборы мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 20292—74:  
пипетки вместимостью 1, 5, 25 и 50 мл;  
бюретка вместимостью 5 мл;  
цилиндры измерительные по ГОСТ 1770—64, вместимостью 10, 50 и 100 мл;  
кран стеклянный с капиллярным отводом;  
склянка из темного стекла с нижним тубусом вместимостью 3 л;  
стакан фарфоровый по ГОСТ 9147—73;  
прибор ЛСАТ по ГОСТ 9144—59 или водяная баня;  
горелка газовая;  
плитка электрическая закрытого типа;  
денсиметр по ГОСТ 1300—57;  
секундомер по ГОСТ 5072—72;  
груша резиновая;  
калия гидрат окиси (кали едкое) по ГОСТ 4203—65, 0,5 н. водный раствор и насыщенный спиртовой раствор (готовят растворением 10—15 г едкого кали в 100 мл этилового спирта, перед применением раствор необходимо профильтровать);  
калий хлористый по ГОСТ 4234—69, х. ч.;  
калий бромистый по ГОСТ 4160—74, х.ч.;  
серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 0,02 н. раствор;  
спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72;  
калий азотнокислый по ГОСТ 4217—73;

агар пищевой по ГОСТ 16280—70 или микробиологический по ГОСТ 17206—71;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 3761—72, насыщенный раствор;

кислота азотная по ГОСТ 4461—67, растворы 1:1, 1:2, 1:50 и 1:100;

фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850—72, 0,1%-ный спиртовой раствор;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

## 2. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2.1. Приготовление и установка титра 0,02 н. раствора азотнокислого серебра

### 2.1.1. Приготовление раствора

3,4 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 250—300 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель азотной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Раствор тщательно перемешивают и хранят в склянке из темного стекла.

2.1.2. Определение титра 0,02 н. раствора азотнокислого серебра и поправочного коэффициента к титру

0,010—0,015 г бромистого или хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, количественно переносят в стакан для титрования небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют 5 мл насыщенного спиртового раствора едкого кали (при омылении в ампулах) или 10 мл (при омылении в приборе ЛСАРТ) и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100—110 мл.

Титрование проводят по пп. 3.2.1 или 3.2.2.

Титр 0,02 н. раствора азотнокислого серебра ( $T$ ) в г/мл вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot M_1}{M_2 \cdot V_0},$$

где  $m$  — масса бромистого или хлористого калия, г;

$M_1$  — молекулярная масса азотнокислого серебра, г;

$M_2$  — молекулярная масса бромистого или хлористого калия г;

$V_0$  — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, мл.

Поправочный коэффициент ( $K$ ) вычисляют по формуле

$$K = \frac{T}{0,003397},$$

где  $T$  — титр 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, г/мл;

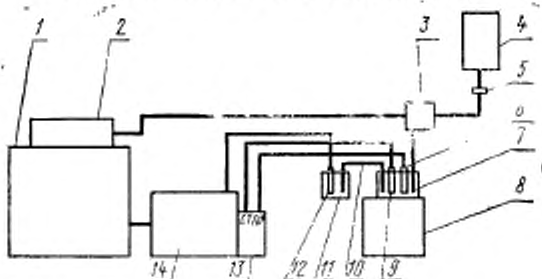
0,003397 — масса азотнокислого серебра, содержащаяся в 1 мл точно 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, г.

За величину поправочного коэффициента принимают среднее арифметическое трех определений, расхождения между которыми не должны превышать 0,003.

## 2.2. Подготовка установки для автоматического титрования

Схема установки приведена на черт. 1. Установку включают за 15 мин до начала работы. Стеклоанный и серебряный электроды включают в гнезда *Ст* и *Пл* переходной коробки, соответственно. Вспомогательный электрод (хлорсеребряный или насыщенный каломельный) включают в соответствующее гнездо рН-метра-милливольтметра, помещают в стакан вместимостью 50 мл с насыщенным раствором азотнокислого аммония и соединяют электролитическим ключом с измерительными электродами, находящимися в испытуемом растворе в стакане для титрования. Слянку с раствором азотнокислого серебра присоединяют при помощи крана и резиновой трубки к клапану, который помещают так, чтобы его капилляр мог свободно опускаться в стакан для титрования. При этом слянка должна быть выше клапана на 20—25 см.

Схема установки автоматического титрования



1—потенциометр электронный самопишущий ЭПП-09 М3; 2—блок автоматического титрования БАТ-12ЛМ; 3—клапан БАТ-12ЛМ; 4—слянка с 0,02 н. раствором азотнокислого серебра; 5—кран; 6—электрод серебряный; 7—стакан для титрования; 8—мешалка электромагнитная; 9—электрод стеклянный; 10—ключ электролитический; 11—стакан с насыщенным раствором азотнокислого аммония; 12—электрод вспомогательный; 13—переходная коробка к рН-метру; 14—лабораторный рН-метр-милливольтметр типа рН-340.

Черт. 1

Перед началом работы устанавливают необходимую скорость подачи раствора азотнокислого серебра. Для этого капилляр клапана опускают в бюретку, включают подачу раствора и как только мениск раствора коснется большого деления бюретки, включают секундомер. После подачи в бюретку 0,5 мл раствора

секундомер выключают и записывают время. Такую операцию повторяют 4—5 раз. Время должно совпадать и соответствовать 50—70 с.

Скорость подачи раствора регулируют краном и винтом клапана. Затем проверяют при помощи секундомера скорость движения ленты диаграммы самописца ЭПП-09 МЗ. 1 см ленты (одно деление) продвигается примерно за 15 с.

Скорость подачи раствора азотнокислого серебра ( $v$ ) в мл/см вычисляют по формуле

$$v = \frac{0,5 \cdot t_1}{t_2},$$

где 0,5 — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, мл;

$t_1$  — время продвижения 1 см ленты диаграммы самописца ЭПП-09 МЗ, с;

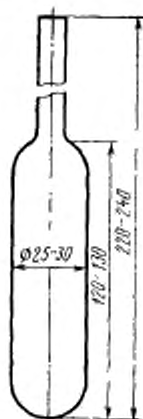
$t_2$  — время, за которое вытекает 0,5 мл 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, с.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

3.1. Для испытания проводят омыление в ампулах или при помощи бомб прибора ЛСАРТ.

3.1.1. При омылении в ампулах 25 мл испытуемого бензина, предварительно определив его плотность денсиметром, и 5 мл насыщенного спиртового раствора едкого кали наливают пипетками с резиновой грушей в ампулу (черт. 2), помещенную в фарфоровый стакан со льдом.

Ампула для омыления



Черт. 2

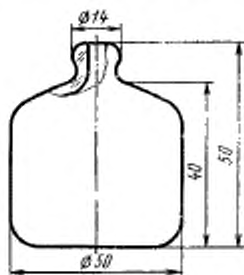
Не удаляя ампулы из стакана со льдом, запаивают ее. Для этого открытый конец ампулы нагревают над пламенем горелки до размягчения при помощи нагретой стеклянной палочки, вытягивают в капилляр и запаивают (одну ампулу можно использовать несколько раз).

После запаивания содержимое ампулы энергично встряхивают, заворачивают ее в металлическую сетку (для предохранения от разбрасывания осколков в случае взрыва ампулы) и помещают в кипящую водяную баню.

Нагревание проводят в течение 30 мин. При нагревании ампулу через каждые 7—8 мин встряхивают. После этого ампулу охлаждают, осторожно вскрывают, и содержимое количественно дистиллированной водой переносят в делительную воронку, далее испытание — по п. 3.1.3.

3.1.2. При омылении с помощью бомб прибора ЛСАРТ 20 г анализируемого бензина помещают в склянку прибора (черт. 3) и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Затем прибавляют 10 мл насыщенного спиртового раствора едкого кали, склянку закрывают резиновой пробкой, обернутой фторопластовой пленкой и помещают в бомбу прибора ЛСАРТ.

Склянка для омыления в бомбах прибора ЛСАРТ



Черт. 3

Перед испытанием бомбу проверяют на герметичность. Для этого в нее вносят 3—4 мл неэтилированного бензина, плотно закрывают ее крышкой и опускают на 5 мин в водяную баню, нагретую до 95—98°C. Если на поверхности воды появляются пузырьки, то затягивают крышку бомбы и снова проверяют герметичность.



Бомбу со склянкой переносят в баню прибора ЛСАРТ, нагретую до 110°C, и выдерживают при определении бромистого этила и дихлорэтана в течение 1 ч, при определении дибромэтана—в течение 2 ч.

Во время нагревания содержимое бомбы встряхивают через каждые 20 мин. По истечении времени нагревания бомбу охлаждают и содержимое склянки переносят количественно в делительную воронку.

3.1.3. Делительную воронку закрывают пробкой, встряхивают в течение нескольких секунд и после разделения слоев сливают нижний слой в стакан для титрования. Затем в делительную воронку добавляют около 10 мл дистиллированной воды, одну каплю фенолфталеина, встряхивают содержимое и после отстаивания сливают нижний слой в тот же стакан для титрования. Это повторяют до тех пор, пока нижний слой раствора в делительной воронке не будет давать щелочную реакцию с фенолфталеином. Затем содержимое стакана подкисляют раствором азотной кислоты (1:2), добавляют еще 3—5 капель и кипятят на электроплитке 5—7 мин.

После охлаждения стакан с раствором помещают на электромагнитную мешалку, доводят объем раствора в стакане дистиллированной водой до 100—110 мл и титруют.

3.2. Титрование проводят при помощи самопишущего автоматического электронного потенциометра или ручным способом по скачку потенциала.

3.2.1. При титровании с помощью автоматического потенциометра в стакан с испытуемым раствором опускают стеклянный и серебряный электроды, переключатель на переходной коробке ставят в положение *СТ*, доводят рН испытуемого раствора до значения 5,3 0,5 н. раствором едкого кали и разбавленной азотной кислотой сначала 1:50 и затем 1:100.

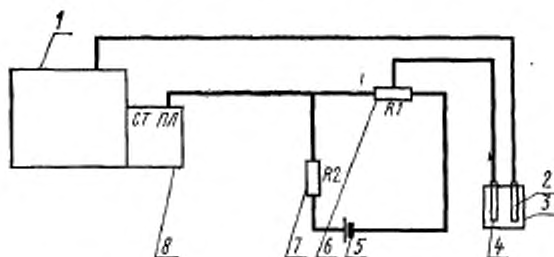
Затем переключатель на переходной коробке ставят в положение *Пл* на рН-метре переключатель «род работ» ставят на *+МВ*, «пределы измерения» на  $-1 \div 2$  и смещают стрелку прибора в крайнее левое положение при помощи ручки переходной коробки.

В стакан с испытуемым раствором опускают капилляр клапана блока автоматического титрования БАТ-12 ЛМ, включают автоматический потенциометр ЭПП-09 МЗ и, как только его перо коснется горизонтальной линии диаграммы, включают клапан блока автоматического титрования БАТ-12 ЛМ для подачи раствора азотнокислого серебра.

Для автоматической записи кривой титрования по определению конечной точки титрования к рН-метру-340 приставлена пере-

ходная коробка с дополнительными резисторами в цепи серебряного электрода (черт. 4).

Схема цепи серебряного электрода



1—лабораторный рН-метр-милливольтметр типа рН-340; 2—электрод сравнения; 3—стакан; 4—электрод серебряный; 5—элемент сухой гальванический,  $\mathcal{E}$ —1,5 В; 6—переменный резистор ( $R_1=300-1000 \text{ Ом}$ ); 7—резистор ( $R_2$  подбирается таким образом, чтобы падение напряжения на  $R_2$  составляло 300—350 мВ); 8—переходная коробка.

Черт. 4

Конечную точку титрования определяют графически по кривой титрования, построенной в координатах: э.д.с. или потенциал элемента (E) в мВ — длина ленты диаграммы (L) в сантиметрах (см. приложение).

Объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра ( $V_1$ ) в миллилитрах, израсходованный на титрование, вычисляют по формуле

$$V_1 = L \cdot v,$$

где L — длина ленты диаграммы от начала до конечной точки титрования, см;

v — скорость подачи 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, мл/см.

3.2.2. При титровании ручным способом по скачку потенциала испытуемый раствор в стакане для титрования нейтрализуют азотной кислотой (1:1) до рН 5—6, определенного по индикаторной бумаге, опускают в него насыщенный каломельный и серебряный электроды, включают электромагнитную мешалку и начинают титровать 0,02 н. раствором азотнокислого серебра из микробюретки, прибавляя его порциями по 0,1 мл. При этом записывают объем азотнокислого серебра и изменение потенциала. Титрование заканчивают после достижения скачка потенциала (для иона брома он равен 50—60 мВ, для иона хлора—8—16 мВ) и добавления еще около 0,5 мл раствора азотнокислого серебра.

При определении содержания хлористобромистых выносителей в процессе титрования наблюдаются два скачка потенциала: первый для брома, второй для хлора.

Конечную точку титрования ( $V_2$ ) (объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра в миллилитрах в точке эквивалентности) вычисляют по формуле

$$V_2 = \frac{\Delta E - \Delta E_1}{2\Delta E - \Delta E_1 - \Delta E_2} \cdot \Delta V_3 + V_3,$$

где  $V_3$  — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, после прибавления к которому  $\Delta V_3$  раствора наблюдался максимальный скачок потенциала, мл;

$\Delta V_3$  — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, добавленный перед скачком потенциала, мл;

$\Delta E$  — максимальный скачок потенциала, мВ;

$\Delta E_1$  — изменение потенциала непосредственно перед  $\Delta E$  при прибавлении  $\Delta V_3$  мл раствора, мВ;

$\Delta E_2$  — изменение потенциала сразу же после  $\Delta E$  при прибавлении  $\Delta V_3$  мл раствора, мВ.

#### 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Содержание бромистого этила ( $X$ ), дибромэтана ( $X_1$ ) и дихлорэтана ( $X_2$ ) в г/кг бензина вычисляют по формулам

$$X = \frac{VK \cdot 0,00218 \cdot 1000}{m};$$

$$X_1 = \frac{VK \cdot 0,00188 \cdot 1000}{m};$$

$$X_2 = \frac{(V_4 - V) \cdot K \cdot 0,00198 \cdot 1000}{m},$$

где  $V$  — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование брома (находят по пп. 3.2.1 или 3.2.2), мл;

$V_4$  — объем 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование суммы галлоидов (брома и хлора), находят по пп. 3.2.1 или по пп. 3.2.2 второй скачок, мл;

$K$  — поправочный коэффициент приведения объема раствора азотнокислого серебра к объему точно 0,02 н. раствора;

0,00218 — масса бромистого этила, соответствующая 1 мл 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, г;

0,00198 — масса дихлорэтана, соответствующая 1 мл 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, г;

$m$  — масса анализируемого бензина, г;

0,00188 — масса дибромэтана, соответствующая 1 мл 0,02 н. раствора азотнокислого серебра, г.

4.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать величин, указанных в таблице.

Вид выносителя	Содержание выносителя в 1 кг бензина, г	Допускаемые расхождения между параллельными определениями, выносителя в 1 кг бензина, г	
		при автоматическом титровании	при ручном титровании
Бромистый	До 0,1	0,005	0,01
	Св. 0,1 до 0,5	0,01	0,02
	„ 0,5 до 1,0	0,02	0,05
Хлористый	„ 1,0 до 2,0	0,05	0,10
	До 0,2	0,01	0,02
	Св. 0,2 до 0,5	0,02	0,03

## ГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ

Конечную точку титрования определяют графически по кривой (см. чертеж) титрования, построенной в координатах: э.д.с. или потенциал элемента  $E$ , мВ — длина ленты диаграммы  $L$ , см.

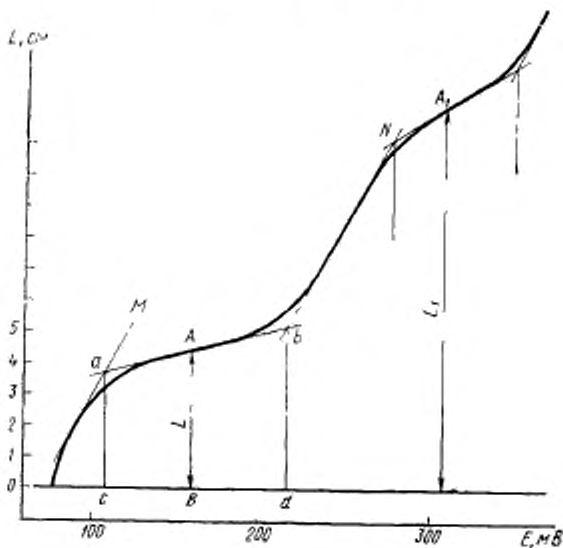
Для определения  $L$ , соответствующей конечной точке титрования, проводят две параллельные касательные  $M$  и  $N$  к восходящим нижней и верхней ветвям кривой и касательную  $A$  к пологой части кривой, соответствующей первому скачку потенциала.

Затем из точек пересечения касательных  $a$  и  $b$  опускают перпендикуляры на ось абсцисс и из середины полученного отрезка  $cd$  восстанавливает перпендикуляр на кривую титрования.

Ордината точки пересечения  $AB$  соответствует искомой величине  $L$ .

Такое же построение проводят для определения  $L$  на участке кривой, соответствующей 2-му скачку.

Пример графического вычисления  $L$ , соответствующей конечной точке титрования брома  $A$  и сумме галлоидов брома и хлора  $A_1$ .



Редактор *А. С. Пиеничная*  
Технический редактор *О. Н. Никитина*  
Корректор *И. Л. Хиниц*

Сдано в наб. 19.04.75 Пож. в печ. 03.05.75 1,0 п. л. Тир. 8000 Цена 5 коп.

---

Издательство стандартов, Москва, Д-22, Новопресненский пер., 3  
Тип. «Московский печатник», Москва, Ляляк пер., 6. Зак. 790