ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56346— 2015

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ

Определение бромного индекса методом электрометрического титрования

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 февраля 2015 г. № 73-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 5776—07 (2012) «Стандартный метод определения бромного индекса ароматических углеводородов электрометрическим титрованием» (ASTM D 5776—07 (2012) «Standard test method for bromine index of aromatic hydrocarbons by electrometric titration», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

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 2
4 Сущность метода 2
5 Назначение и применение 2
6 Аппаратура 2
7 Реактивы и материалы 3
8 Предостережение 4
9 Отбор проб 4
10 Проведение испытаний 4
11 Вычисления 5
12 Протокол испытаний 5
13 Прецизионность и смещение 5
14 Рекомендации по обеспечению качества 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ

Определение бромного индекса методом электрометрического титрования

Aromatic hydrocarbons. Determination of bromine index by electrometric titration

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения бромного индекса ароматических углеводородов по взаимодействию с бромом и, следовательно, позволяет определить следовые количества ненасыщенных соединений. Настоящий метод применим к материалам, имеющим бромный индекс не более 500.

1.2 Настоящий метод можно использовать для анализа ароматических углеводородов, содержащих следовые количества олефинов и не содержащих веществ с температурой кипения ниже температуры кипения изобутана и выше 288 °С (550 °F).

1.3 Результаты испытаний по настоящему стандарту округляют по ASTM E 29.

1.4 Значения в единицах системы СИ считаются стандартными. Значения в скобках приведены только для информации.

1.5 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Предостережение приведено в разделе 8.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D 1159, Test method for bromine numbers of petroleum distillates and commercial aliphatic olefins by electrometric titration (Метод определения бромного числа нефтяных дистиллятов и товарных алифатических олефинов электрометрическим титрованием)

ASTM D 1193, Specification for reagent water (Спецификация на воду реактив)

ASTM D 3437, Practice for sampling and handling liquid cyclic products (Практика отбора проб и обращения с жидкими циклическими продуктами)

ASTM D 6809, Guide for quality control and quality assurance procedures for aromatic hydrocarbons and related materials (Руководство по контролю качества и процедуры обеспечения качества ароматических углеводородов и родственных материалов)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM: gost.e-ecolog.ru в службе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru В информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

Издание официальное

ASTM E 29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Практика использования значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям)

ASTM E 691, Practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method (Практика проведения межлабораторных исследований для определения прецизионности метода испытания)

2.2 Другие документы

Постановления OSHA, часть 29 Свода федеральных правил (США), параграфы 1910.1000 и 1910.1200 (OSHA Regulations, 29 CFR paragraphs 1910.1000 and 1910.1200[1)])

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **бромный индекс** (bromine index): Количество миллиграммов брома, израсходованное на титрование 100 г пробы в заданных условиях.

4 Сущность метода

Растворяют пробу в установленном растворителе и титруют стандартным раствором бромид-бромата. За конечную точку титрования принимают точку, фиксируемую электрометрическим аппаратом, обусловленную присутствием свободного брома, вызывающего резкое изменение напряжения поляризации системы.

5 Назначение и применение

Настоящий метод можно использовать при разработке спецификаций на продукцию, для внутреннего контроля качества, а также при разработке или исследовании товарных ароматических углеводородов и родственных материалов. По настоящему методу определяют содержание олефиновых соединений, но не различают типы ненасыщенных алифатических соединений.

6 Аппаратура

6.1 Аппарат для электрометрического титрования с заданной конечной точкой

Используют любой аппарат для электрометрического титрования с заданной конечной точкой с источником поляризующего тока с высоким внутренним сопротивлением, обеспечивающий поддержание силы тока между двумя пластинчатыми платиновыми электродами или на комбинированном платиновом электроде примерно от 10 до 50 мкА, чувствительность которого при изменении напряжения на электродах приблизительно на 500 мВ обеспечивает определение конечной точки (см. примечание 1).

Примечание 1 — Реактивы и методики можно проверить определением бромного индекса раствора 100 мг/кг циклогексена в гептане. Бромный индекс должен быть в пределах от 18 до 20 мг на 100 г пробы. Перечень ожидаемых бромных индексов различных соединений приведен в АСТМ Д 1159.

6.2 Сосуд для титрования

Высокий стеклянный стакан вместимостью примерно 250 $см^3$ или сосуд для титрования вместимостью примерно 250 $см^3$ с водяной рубашкой, подключенной к охлаждающей циркуляционной водяной бане с температурой, регулируемой от 0 °С до 5 °С. Платиновые электроды устанавливают на расстоянии не более 5 мм друг от друга значительно ниже уровня жидкости. Сосуд должен быть оснащен механической или электромагнитной мешалкой. Перемешивание должно быть достаточно быстрым, но не вовлекающим пузырьки воздуха.

6.3 Йодные колбы

Конические стеклянные колбы со стеклянными притертыми пробками вместимостью 500 $см^3$.

[1)] Можно ознакомиться в Управлении документов Правительственной типографии США, 732 N. Capitol St., NW, Mail Stop: SDE, Washington, DC 20401, gost.e-ecolog.ru

7 Реактивы и материалы

7.1 Используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификации Комитета аналитических реактивов Американского химического общества[1]. Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что степень чистоты реактива не снижает точности определения.

7.2 Чистота воды

Если нет других указаний, вода должна соответствовать типу III по АСТМ Д 1193.

7.3 Стандартный раствор бромид-бромата 0,10 н[2]

Растворяют 10,1 г бромида калия (KBr) и 2,8 г бромата калия ($KBrO_3$) в воде и доводят объем до 1,0 дм^3. Определяют титр до четырех значащих цифр следующим образом. Помещают 50 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты (относительной плотностью 1,19) в йодную колбу (6.3). Охлаждают содержимое колбы приблизительно 10 мин в водяной бане со льдом при постоянном перемешивании содержимого колбы вращением, затем в течение 90—120 с из бюретки вместимостью 50 см^3 добавляют 40—45 см^3 раствора бромид-бромата с точностью до 0,01 см^3. Сразу закрывают колбу, встряхивают содержимое и опять помещают в водяную баню со льдом и добавляют 5,0 см^3 раствора йодида калия (KI) в пространство между ободком и пробкой колбы. Через 5 мин удаляют колбу из бани со льдом и, медленно открывая пробку, позволяют раствору KI поступать в колбу. Содержимое колбы встряхивают, промывают пробку, ободок и стенки колбы 100 см^3 воды и быстро титруют стандартным раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Ближе к завершению титрования добавляют 1 мл индикаторного раствора крахмала и медленно титруют до исчезновения синего окрашивания.

7.4 Электронная (автоматизированная) стандартизация раствора бромид-бромата

Стандартизацию проводят до четырех значащих цифр. Помещают 50 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты (относительной плотностью 1,19) в йодную колбу вместимостью 500 см^3. Раствор охлаждают в бане со льдом примерно 10 мин при постоянном перемешивании содержимого колбы вращением, добавляют 4,00 см^3 раствора бромид-бромата из автоматической бюретки. Закрывают колбу пробкой и сразу встряхивают содержимое, затем ее охлаждают в бане со льдом в течение 5 мин. Добавляют 4,0 см^3 йодида калия (KI) в пространство между ободком и пробкой колбы, удаляют колбу из бани со льдом и осторожно открывают пробку, позволяя раствору KI медленно поступать в колбу. Энергично встряхивают, переливают содержимое в охлажденный стакан и промывают колбу и пробку 100 см^3 воды. Помещают электроды в раствор и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) до конечной точки, показывающей значительное изменение потенциала, сохраняющееся в течение 30 с (см. примечание 2).

Примечание 2 — Имеющиеся в продаже титраторы показывают резкое изменение потенциала на измерительном устройстве или циферблате прибора при приближении к конечной точке титрования. Сохранение изменения потенциала в течение 30 с означает завершение титрования. Для обеспечения чувствительности цепи платинового электрода каждого прибора следует руководствоваться инструкцией изготовителя.

7.5 Раствор йодида калия (150 г/дм^3)

В мерной колбе вместимостью 1,0 дм^3 растворяют в воде 150 г йодида калия (KI) и доводят водой до метки.

7.6 Стандартный раствор тиосульфата натрия 0,10 н

В мерной колбе вместимостью 1,0 дм^3 растворяют в воде 25,0 г пентагидрата тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), затем для стабилизации раствора добавляют 0,02 г карбоната натрия (Na_2CO_3),

---

[1] Reagent Chemicals, American chemical society specifications, American chemical society, Washigton, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества, — см. Annular standards for laboratory chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также The United States pharmacopeia and national formulary, U.S. Pharmacopeial convention, Inc. (USPC), Rockville, MD (Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник).

[2] Можно использовать имеющийся в продаже стандартный 0,10 н раствор бромид-бромата.

доводят раствор до метки водой и тщательно перемешивают встряхиванием. Для стандартизации используют любую принятую процедуру, обеспечивающую определение нормальности с погрешностью не более ± 0,0002. Повторную стандартизацию раствора проводят с интервалом, обеспечивающим обнаружение изменения нормальности 0,0005.

7.7 Раствор крахмала[1)]

Тщательно размельчают 5 г крахмала сорта арроурут с 3—5 $см^3$ воды и добавляют к 2 $дм^3$ кипящей воды. В качестве консерванта можно добавить 5—10 мг йодида ртути (HgI_2) или 0,2 г салициловой кислоты. Кипятят смесь 5—10 мин, охлаждают, а затем декантируют прозрачную жидкость в стеклянную бутылку и закрывают пробкой.

7.8 Серная кислота (1:5)

Осторожно добавляют один объем концентрированной серной кислоты (H_2SO_4 относительной плотностью 1,84) к пяти объемам воды и тщательно перемешивают.

7.9 Ледяная уксусная кислота.

7.10 1-Метил-2-пирролидинон.

7.11 Растворитель для титрования

Готовят 1 $дм^3$ растворителя для титрования смешением 714 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, 134 $см^3$ 1-метил-2-пирролидинона, 134 $см^3$ метанола и 18 $см^3$ H_2SO_4 (1:5).

8 Предостережение

Следует строго соблюдать правила, инструкции по охране труда и технике безопасности при работе с материалами, используемыми в настоящем методе.

9 Отбор проб

Пробы отбирают по АСТМ Д 3437.

10 Проведение испытаний

10.1 Включают титратор и позволяют электрической цепи стабилизироваться в соответствии с инструкцией изготовителя.

10.2 Помещают 150 $см^3$ растворителя для титрования в сосуд для титрования и вносят отмеренную пипеткой или взвешенную пробу в соответствии с таблицей 1 (см. примечание 3). Проба должна быть полностью растворена в растворителе для титрования. Включают мешалку и регулируют скорость перемешивания, избегая вовлечения пузырьков воздуха в раствор.

Примечание 3 — Часто значение бромного индекса пробы неизвестно. Для получения приблизительного значения бромного индекса рекомендуется провести пробное испытание с использованием 8—10 г пробы. Значение, полученное в пробном испытании, используют для определения массы пробы в соответствии с таблицей 1. Массу пробы можно вычислить измерением плотности пробы и объема.

Таблица 1 — Масса пробы

Бромный индекс	Масса пробы, г
От 0 до 20 включ.	50
Св. 20 до 100 включ.	30—40
Св. 100 до 200 включ.	20—30
Св. 200 до 500 включ.	8—10

10.3 Начинают титрование раствором бромид-бромата в условиях, соответствующих оптимальной работе титратора. Продолжают титрование до значительного изменения потенциала, которое сохраняется в течение 30 с и означает конечную точку титрования.

[1)] Можно использовать имеющийся в продаже индикаторный раствор крахмала сорта арроурут.

10.4 Холостое титрование

Для каждой партии растворителя для титрования и реактивов проводят холостое титрование. Для холостого титрования должно требоваться не более 0,10 см^3 раствора бромид-бромата.

11 Вычисления

11.1 Нормальность N_1 раствора бромид-бромата вычисляют по формуле

$$N_1 = A_2N_2/A_1, \quad (1)$$

где A_2 — объем раствора $Na_2S_2O_3$;
N_2 — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;
A_1 — объем раствора бромид-бромата.

11.2 Бромный индекс вычисляют по формуле

$$\text{Бромный индекс} = [(A - B)N \cdot 7990]/W, \quad (2)$$

где A — объем раствора бромид-бромата, израсходованный на титрование пробы;
B — объем раствора бромид-бромата, израсходованный на титрование холостой пробы;
N — нормальность раствора бромид-бромата;
7990 — молекулярная масса брома × 100;
W — масса пробы, г.

12 Протокол испытаний

12.1 Протокол испытаний должен содержать следующую информацию.

12.1.1 Значение бромного индекса с точностью до 0,5 мг/100 г.

13 Прецизионность и смещение[1)]

13.1 Прецизионность метода определена по ASTM E 691 с доверительной вероятностью 95 % на основании результатов межлабораторных исследований, проведенных в семи лабораториях.

13.2 Повторяемость

Результаты испытаний, полученных в одной и той же лаборатории, считаются достоверными, если расхождение между ними не превышает значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 — Повторяемость и воспроизводимость для бромного индекса

Бромный индекс, мг/100 г	Повторяемость	Воспроизводимость
7,5	1,1	4,6
20,0	1,6	4,3
25,0	2,1	3,6
35,0	2,0	11,5

13.3 Воспроизводимость

Результаты испытаний, полученные в двух разных лабораториях, считаются достоверными, если расхождение между ними не превышает значений, приведенных в таблице 2.

[1)] Подтверждающие данные хранятся в штаб-квартире ASTM International, и их можно получить по запросу исследовательского отчета RR:D16-1026.

13.4 Смещение

Смещение не определено, поскольку отсутствует принятый стандартный образец для определения смещения.

14 Рекомендации по обеспечению качества

Для обеспечения качества результатов испытаний руководствуются процессами QA/QC по АСТМ Д 6809.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ASTM D 1159	—	*
ASTM D 1193	—	*
ASTM D 3437	—	*
ASTM D 6809	—	*
ASTM E 29	—	*
ASTM E 691	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.		

УДК 547.52:543.632.572.2:543.242.2:006.354 ОКС 71.080

Ключевые слова: ароматические углеводороды, определение бромного индекса, электрометрическое титрование

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *С.В. Сухарева*

Сдано в набор 18.10.2019. Подписано в печать 27.11.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru