

УДК 543:662.6

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТАНОЛА И ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ЭТАНОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВ

В. А. Руднев, П. В. Карножицкий, Ю. Л. Александров
Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков

В статье рассмотрены методы исследования этанолсодержащих бензинов, целью которых является установление содержания этанола в бензине и октанового числа смесей бензин-этанол, приготовленных из различных исходных компонентов. При исследовании применялись методы газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и кондуктометрии. Рассмотрены возможности применения каждого из методов, учитывая такие параметры, как точность, длительность анализа и влияние исходных компонентов смесей бензин-этанол на полученные результаты.

Ключевые слова: этанол; бензин; газожидкостная хроматография; ИК-спектроскопия; кондуктометрия; октановое число.

Введение. В настоящее время одной из наиболее актуальных и часто обсуждаемых тем, касающихся использования автомобильных бензинов, являются экологические аспекты применения последних и, как следствие, возможные пути уменьшения отрицательного воздействия продуктов сгорания топлива на окружающую среду. Для решения такого рода вопросов предлагаются различные способы, в том числе, применение так называемых альтернативных бензинов, в составе которых содержатся вещества, сохраняющие требуемые технологические параметры, определенные стандартами, но, в то же время, обладающие улучшенными экологическими показателями.

В качестве одной из таких добавок предлагается использовать этанол. Этанол может быть получен из угля, природного газа и биомассы, имеет высокие технологические характеристики, например, октановое число [1]. Применение этанола в качестве добавок к автомобильным бензинам позволяет получить ряд преимуществ по сравнению с классическими бензинами, такие как удаление влаги из топливной системы, облегчение запуска в условиях низких температур, уменьшение выброса оксида углерода (II) и углеводородов в атмосферу при сгорании [2, 3]. Октановые числа этанола по моторному и исследовательскому методам составляют соответственно 90 и 106, 90 и 109, 92 и 108 [4, 5].

Применение этанола в составе автомобильных бензинов определяет необходимость рассчитывать при производстве требуемый компонентный состав бензин-этанол с заданными технологическими параметрами. Кроме того, необходимо контролировать состав уже готовых этанолсодержащих бензинов, причем, в зависимости от требований, возможно применение как методов детального исследования, так и экспресс-методов, позволяющих оперативно оценить состав и технологические параметры бензинов.

Учитывая общемировые тенденции к увеличению использования биотоплив на основе этанола, актуальным представляется исследование бензинов, содержащих большие концентрации этанола, чем это предусмотрено стандартами, действующими на территории Украины (например, ДСТУ 4839:2007 [6], ДСТУ 4063-2001 [7]). К тому же, необходимо учитывать тот факт, что лабораториям, занимающимся исследованием нефтепродуктов, зачастую приходится анализировать бензины, произведенные во внезаводских условиях. Как показывает практический опыт работы авторов, в составе таких бензинов нередко содержится этанол в значительных количествах. У исследователей, оказавшихся перед необходимостью исследовать такие бензины, может вызывать затруднения выбор наиболее подходящего метода исследования с точки зрения имеющегося оборудования и прецизионности измерений.

Необходимо отметить, что подавляющее число газохроматографического оборудования приспособлено для исследования бензинов на содержание бензола и ароматических соединений. Применение специальных методов для исследования этанолсодержащих бензинов, например, метода газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок, как показано в стандарте ДСТУ EN 13132:2000 [8], либо с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду, как показано в стандарте ДСТУ EN 1601:2000 [9], затруднено в связи с ограниченной доступностью оборудования из-за высокой стоимости последнего. Применение газохроматографического метода в соответствии стандарта ASTM D 4815-09 [10] не позволяет анализировать смеси с высоким содержанием этанола (в перечисленных газохроматографических методах ограничивается максимальный уровень 12-15%), а также не позволяет параллельно проводить определение бензола. Определение содержания этанола методом инфракрасной спектроскопии, например, в соответствии стандарту ASTM D 5845-01 [11] также ограничено по максимальному содержанию определяемого этанола. Следует отметить высокую стоимость ИК-спектрометров. Значительная часть таких приборов находится в лабораториях, исследующих широкий круг вопросов, в частности, касающихся бензинов. Программное обеспечение спектрометра изначально может быть предназначено для решения иного типа задач, в которые не входит определение количественных характеристик нефтепродуктов.

Учитывая вышеописанные затруднения, связанные с применением стандартных методик (высокая стоимость оборудования, ограничение по максимально допустимой определяемой концентрации этанола в бензине, невозможность параллельного определения иных компонентов), необходимо рассмотреть возможность применения оборудования, предназначенного для решения широкого круга задач, для определения количественных характеристик содержания этанола в бензинах.

Кондуктометрические исследования смесей бензин-этанол проводились ранее, в частности, методика и результаты показаны в работе [12], где показаны зависимости удельной электрической проводимости от содержания этанола в составе бензина. Однако, представляется актуальным установление наличия функциональной зависимости между такими параметрами, как удельная электрическая проводимость и октановое число, учитывая низкую стоимость кондуктометрического оборудования и возможность широкого применения такого оборудования в производственной практике.

В данной статье предлагается рассмотреть возможность комплексного подхода к решению задачи о составе и свойствах смесевых бензинов, рассматривающихся как смесь базового углеводородного бензина и этанола. Такой подход включает в себя моделирование вариантов по возможным составам бензинов, определение октанового числа и содержания этанола.

Экспериментальная часть. Приготовленные смешиванием компонентов бензин-этанольные смеси исследовали методами ГЖХ, ИК-Фурье спектроскопии и кондуктометрии, а также измеряли октановые числа для установления влияния свойств исходных компонентов на октановые числа модельных смесей.

Измерения октановых чисел проводились на установке УИТ-65 согласно стандарту [13]. Исследования методом ГЖХ проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» производства ЗАО СКБ «Хроматэк», методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 380» производства «Thermo Electron Corporation», методом кондуктометрии на кондуктометре «СКВ» производства ООО «ИЦПК».

При приготовлении модельных смесей использовались прямогонные газоконденсатные фракции с октановыми числами по моторному методу 51,1; 53,2; 58,6; 60,4; 62,6; 65,5 и абсолютизированный (безводный) этанол. Безводный этанол получали путем дополнительного обезвоживания лабораторного образца этанола, заключающегося в кипячении этанола с магниевой стружкой с обратным холодильником в присутствии четыреххлористого углерода, последующим добавлением этанола, кипячении и перегонке [14]. При приготовлении бензин-этанольных смесей необходимо учитывать их стабильность. Расслаиваются бензин-этанольные смеси, содержащие воду, хотя в определенных диапазонах концентраций даже смеси бензин-этанол-вода стабильны в течение значительного периода времени.

Исследования методом ГЖХ проводились при следующих технических условиях: газ-носитель – азот, тип детектора – пламенно-ионизационный, колонка – Quadrex 007-1 50 м * 0,25 мм, неподвижная фаза – полидиметилсилоксан, температура детектора – 180 °С, температура испарителя 200 °С, расход газа-носителя – 20 мл/мин, начальная температура колонки – 35 °С, длительность изотермической части – 10 мин, скорость нагрева – 5 °С/мин, максимальная температура колонки 200 °С, длительность анализа – 110 мин. Расчет площадей пиков, их идентификацию производили с помощью программы «Хроматэк-Аналитик 2.5» (ЗАО СКБ «Хроматэк»), пересчет в объемные концентрации производили с помощью программы «Gasoline» (ЗАО СКБ «Хроматэк»).

Исследования методом ИК-Фурье спектроскопии проводились с использованием метода спектроскопии внутреннего отражения (нарушенного полного внутреннего отражения) [15]. Регистрация, нормировка, корректировка спектров с учетом выбранного метода, качественная и количественная интерпретация полос поглощения, проводились автоматически с использованием программы EZOMNIC 7.4 (Thermo Electron Corporation). В настоящее время известно значительное количество методов исследования нефтепродуктов, основанных на спектроскопии в ИК-области [16]. Спектры поглощения бензинов в ИК-области обладают определенным сходством ввиду некоторой близости своего углеводородного состава, в то время как спектр этанола обладает собственными полосами поглощения, отличными от бензиновых.

Предложенный метод спектроскопического определения этанола также позволяет определять количественное содержание этанола в диапазоне высоких концентраций при использовании предложенных отношения интенсивностей характеристических полос поглощения бензинов и этанола, что сводит к минимуму операции по калибровке прибора (учитывая линейность полученной зависимости) и расчету результатов, что особенно важно также при базовом наборе программного обеспечения, используя которое, зачастую, затруднительно или невозможно выполнить операции по построению градуировочных зависимостей и исследованию образцов автоматически. Исследование методом кондуктометрии проводилось для смесей бензин-этанол при термостатировании при 20 °С.

Обсуждение результатов. Октановые числа измерялись для модельных смесей, содержащих 0, 20, 40, 50, 60, 80 % об. этанола в смеси с бензином. Значение октанового числа этанола по моторному методу принималось равным 91,7 (как среднее значение из работ [4, 5]) Результаты измерения октановых чисел представлены на рис. 1 в виде зависимостей октанового числа от содержания этанола в смеси, которые представляют собой полиномы четвертой степени. Прямогонные газоконденсатные фракции с ок-

тановими числами по моторному методу 51,1; 53,2; 58,6; 60,4; 62,6; 65,5, используемые при приготовлении модельных смесей, условно обозначены на рис.1 точками соответственно 6, 5, 4, 3, 2, 1.

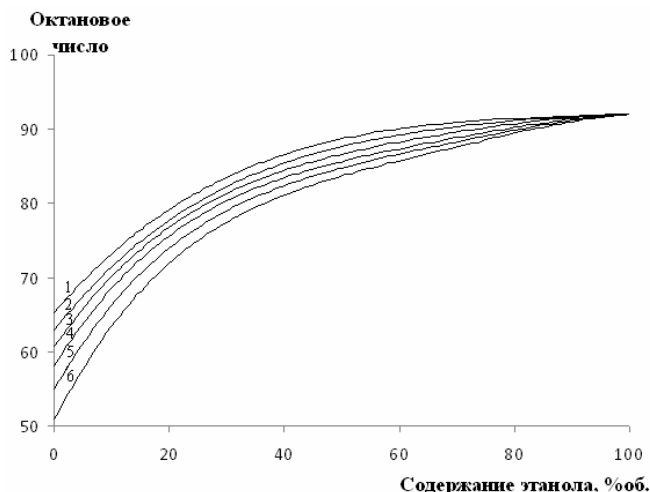


Рис. 1. Зависимость октанового числа по моторному методу смеси бензин-этанол от содержания этанола

Хроматографическое исследование. Применение метода газожидкостной хроматографии в совокупности с обработкой полученных хроматограмм с помощью программы «Gasoline» позволяет производить идентификацию пиков и расчет состава бензинов, используя метод процентной нормировки по площади с учетом коэффициентов чувствительности пламенно-ионизационного детектора. Такой подход позволяет определять значительную часть компонентов, несмотря на то, что некоторые компоненты остаются неидентифицированными. Неидентифицированные компоненты, массовая доля которых на практике оказывается < 5%, учитываются программно как такие, что имеют среднестатистический характер. При этом остается открытым вопрос о применении данного подхода при высоких содержаниях отдельных компонентов, что может иметь место при исследовании этанолсодержащих бензинов. Целью проведения данного хроматографического исследования являлось установление возможности количественного определения этанола в значительных концентрациях при параллельном определении других углеводородов, для чего хроматографированию подвергали прямогонные бензины с заведомо известным содержанием этанола, и не являлось детальное определение параметров прецизионности выбранного метода [17], чему может быть отведена отдельная статья.

Проведенные хроматографические исследования показали высокую селективность при определении этанола в бензин-этанольных смесях. Этанол элюируется между бутаном и изопентаном. В исходных бензинах, как показывает практика, содержание каких-либо соединений, также элюирующихся между бутаном и изопентаном, чрезвычайно низкое, по сравнению с содержанием этанола. Определение этанола не мешает определению других компонентов, в частности, ароматических. На рис. 2 приведен фрагмент хроматограммы ГЖХ смеси бензин-этанол (содержание этанола 40%об.).

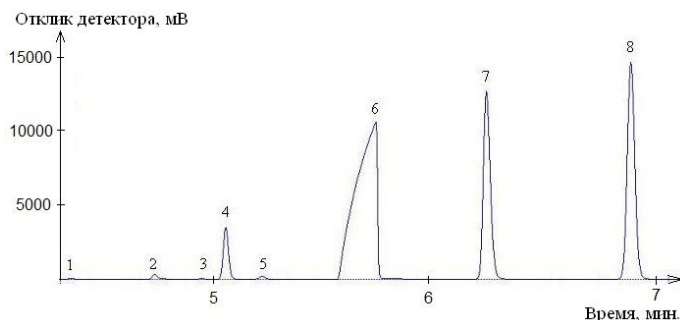


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы смеси прямогонного бензина с этанолом

Значение введенной концентрации этанола принималось равным постоянному значению. В таком случае, среднее незначимо отличается от константы, если выполняется неравенство:

$$\frac{|\bar{w} - w_{введ.}|}{S_x} \sqrt{n} < t(P; f), \quad (1)$$

где

Как видно из рис. 1, влияние исходного бензина на октановое число смеси уменьшается с увеличением содержания этанола в смеси, о чем свидетельствует нелинейный характер зависимости октанового числа от содержания этанола. При содержании этанола от 40 до 60 % об. достигаются октановые числа по моторному методу, соответствующие товарным бензинам марок А-92, А-95 и А-98 (имеющие октановые числа по моторному методу соответственно 82,5, 85,0, 88,0) [7].

Точность метода определения октановых чисел автомобильных бензинов устанавливается стандартом [13], которым допускается отклонение от среднего результата $\pm 0,5$ октановой единицы для измерений, выполненных одним оператором последовательно на одной установке.

На рис. 2 цифрами обозначены пики следующих компонентов: 1 – пропан, 2–изобутан, 3–бутен-1, 4– н-бутан, 5– бутен-2 , 6–этанол, 7–изопентан, 8– н-пентан.

Исследовались модельные смеси бензин-этанол, содержащие 30, 50, 70 % об. этанола. Учитывая значительную длительность анализа, определение содержания этанола проводилось в серии из 4-х параллельных определений. Сравнение полученных средних значений проводилось с использованием *t*-критерия в соответствии с [18].

\bar{w} – измеренное среднее содержания этанола; $w_{введ.}$ – значение введенной концентрации этанола; n – количество параллельных измерений; S_x – стандартное отклонение среднего результата измерений; $t(P;f)$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $P=0,95$ и числе степеней свободы $f=3$.

Полученные экспериментальные значения содержания этанола незначимо отличаются от введенного значения ($t_{расч.} < t_{табл.}$) при величине доверительного интервала от $\pm 1,90$ до $\pm 2,94$ % отн., что позволяет сделать вывод о возможности применения метода газожидкостной хроматографии с применением указанной хроматографической колонки, технологических условий работы хроматографа и метода программного расчета при определении содержания этанола в бензинах.

Результаты хроматографических исследований показаны в табл. 1.

Таблица 1
Результаты хроматографического исследования бензин-этанольных смесей.

№ п/п	Введенное значение, %об.	Рассчитанное среднее значение, % об.	Стандартное отклонение	Доверительный интервал, % отн.	$t_{расч.}$ ($t_{табл.}=3,18$)
1	30	29,74	0,35	1,90	2,65
2	50	50,16	0,64	2,04	1,80
3	70	69,78	1,29	2,94	1,89

Спектроскопическое исследование. Исследование в средней ИК-области показало, что спектр поглощения этанола в ИК-области существенно отличается от спектра бензинов качественными и количественными характеристиками собственных полос поглощения.

Оптическая плотность

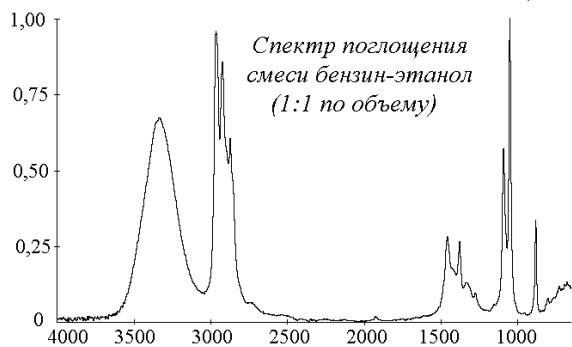
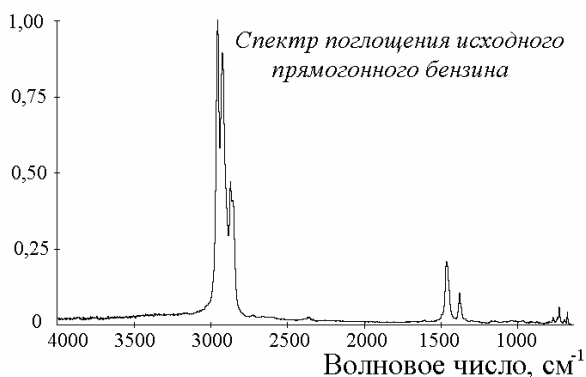


Рис. 3. Спектры поглощения прямогонного бензина и смеси бензин-этанол в ИК-области

Спектры типичного прямогонного бензина и смеси бензин-этанол в равном объемном соотношении приведены на рис. 3. Шкала оптической плотности нормирована по высоте наиболее интенсивной полосы поглощения. Для исследования готовились смеси из шести ранее приведенных бензинов с октановыми числами по моторному методу от 51,1 до 65,5 с содержанием этанола в смеси от 0 до 100 % (об.) через 10 % (об.).

При определении количественных характеристик содержания этанола в данной работе предлагается использовать отношение суммы высот полос поглощения при 1090-1091, 1051-1051, и 880-882 $см^{-1}$ (наиболее характеристичных для этанола) к сумме высот полос поглощения при 2957-2977 и 2927-2935 $см^{-1}$ (наиболее характеристичных для углеводородных частей молекул) [19-22]. Полученное отношение обозначено коэффициентом k .

При обработке экспериментальных значений зависимости коэффициента k от содержания этанола получена градуировочная зависимость вида

$$k = 0,0193 \cdot w - 0,0147 \tag{2}$$

где w – содержание этанола (% об.).

Величина достоверности аппроксимации (R^2) составляет 0,9983.

Статистическая обработка при построении градуировочной зависимости и оценке результатов проводилась в соответствии [23]. Искомое значение w находили из функции анализа, обратной полученной градуировочной зависимости:

$$w = (k - a) / b \tag{3}$$

где $a = -0,0147$; $b = 0,0193$ (коэффициенты уравнения (2)).

Стандартное отклонение для w получают из выражения:

$$S_x = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{k} - \bar{k}}{S_0}\right)^2} \tag{4}$$

где S_x – стандартное отклонение для среднего значения концентрации w ; S_0 – стандартное отклонение между опытными (k_i) и рассчитанными (K_i) по уравнению (1) значениями ($S_0=0,0297$); m – количество точек при градуировке, включая параллельные определения ($m=36$); n – количество параллельных опытов при измерении по полученной градуировочной зависимости ($n=3$, см. ниже); \bar{k} – среднее значение, полученное при измерении с использованием градуировочной зависимости; $\overline{\overline{k}}$ – среднее значение коэффициентов k , применявшихся при построении градуировочного графика ($\overline{\overline{k}} = \sum_{i=1}^m \frac{k_i}{m}$, $\overline{\overline{k}}=0,9514$); S_b – стандартное отклонение коэффициента b ($S_b=0,000145$).

Значение S_0 рассчитывается по формуле

$$S_0 = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^m (k_i - K_i)^2\right) / (m - 2)}. \tag{5}$$

Для вычисления S_b используется формула

$$S_b = \sqrt{\frac{S_0^2}{\sum_{i=1}^m (w_i - \bar{w})^2}}, \tag{6}$$

где w_i – известные значения концентрации этанола, используемые при градуировке; \bar{w} – среднее из известных значений концентраций этанола, используемых при градуировке.

Коэффициент k

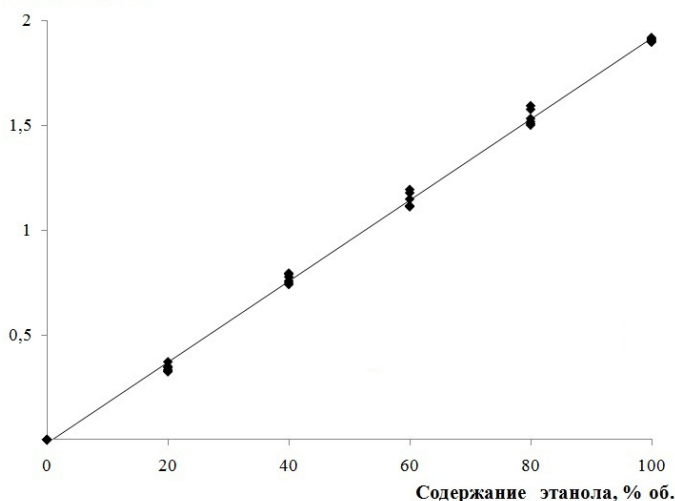


Рис. 4. Зависимость коэффициента k от содержания этанола в смеси бензин-этанол

Правильность полученной градуировки проверяли методом введено-найденно в диапазоне концентраций этанола 30-70% об., что соответствует октановым числам такого же уровня, каким обладают товарные высокооктановые бензины марок А-92, А-95, А-98 (не менее: 82,5; 85,0; 88,0 единиц по моторному методу соответственно) [7].

В качестве стандартного образца готовилась смесь четырех произвольно отобранных образцов прямогонного бензина с неизвестным октановым числом с этанолом. Всего были приготовлены три модельных смеси с содержанием этанола 30, 50, 70% об. этанола. Снятие спектра каждого образца и расчеты проводились трижды ($n=3$). Проводился расчет среднего значения \bar{k} по трем параллельным опытам. По значению \bar{k} вычислялась концентрация этанола в смеси, а также стандартное отклонение для концентрации по уравнению (4). Проверка значимости различия между полученным средним значением концентрации этанола и введенным рассчитывалась в соответствие с [18] по формуле (1) при числе степеней свободы $f=m-2$.

Значения тестовой статистики представлены в табл. 2. Полученные экспериментальные значения содержания этанола незначимо отличаются от введенного значения, что позволяет сделать вывод о пригодности использования предложенной функциональной зависимости отношения сумм оптических плотностей полос поглощения этанола и бензина к содержанию этанола.

Таблица 2

Результаты ИК-спектроскопического исследования бензин-этанольных смесей.

№ п/п	Введенное значение, % об.	Рассчитанное среднее значение, % об.	Стандартное отклонение	Доверительный интервал, % отн.	$t_{расч.}$ ($t_{табл.}=2,03$)
1	30	30,96	0,924	3,50	1,80
2	50	49,43	0,938	2,22	1,06
3	70	71,06	0,980	1,62	1,87

Кондуктометрическое исследование. Целью кондуктометрического исследования этанол-бензиновых смесей является установление наличия взаимосвязи между октановым числом этанолсодержащих бензинов и их удельной электрической проводимостью.

Для исследования готовились модельные смеси, состоящие из бензина (0-70 об.) и этанола (100-30% об.). Измерения проводились при термостатировании смесей при температуре 20⁰С, учитывая зависимость удельной электропроводности от температуры [24, 25].

Для приготовления модельных смесей использовался бензин с октановым числом 60,4 (по моторному методу). Значения удельной электрической проводимости вычисляли из четырех параллельных опытов. На рисунке 4 показаны значения удельной электрической проводимости, соответствующие октановым числам при содержании этанола в модельных смесях от 20 до 100%, что обусловлено техническими характеристиками оборудования. Коэффициент корреляции удельной электрической проводимости и октановых чисел составил 0,987, величина достоверности аппроксимации полиномом второй степени составила 0,983.

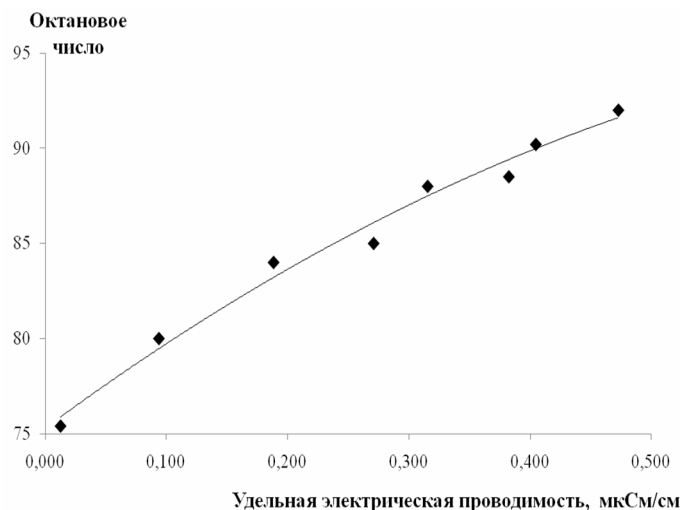


Рис. 5. Взаимосвязь октанового числа с удельной электрической проводимостью.

Учитывая нелинейную зависимость октанового числа (что было проиллюстрировано в начале данной работы) и удельной электрической проводимости [12, 24] от содержания этанола, а также высокую корреляцию между октановым числом этанол-бензиновых смесей и их удельной электрической проводимостью, логично предположить о существовании функциональной взаимосвязи последних. Это предоставляет возможность экспрессно диагностировать непосредственно октановое число этанолсодержащего бензина, минуя стадию определения содержания этанола. Такой метод может быть более предпочтителен для применения при известном октановом числе исходного (углеводородного) бензина, который применялся для приготовления смесового (этанолсодержащего) бензина,

либо для оценки октанового числа при высоких концентрациях этанола, когда уменьшается влияние октанового числа исходного бензина на октановое число полученного смесового бензина.

Выводы. В результате проведенных измерений показана возможность применения различных методов и подходов для решения вопросов, связанных с установлением компонентного состава этанолсодержащих бензинов. Применение метода газожидкостной хроматографии позволяет с высокой точностью определять наличие и количественное содержание этанола с использованием стандартных методик детального исследования состава бензинов. Однако газохроматографический метод требует значительного времени проведения анализа. В условиях ограниченного времени (в основном, при экспресс-анализах) возможно применение иных методов исследования, таких как метод ИК-спектроскопии и метод кондуктометрии.

Метод ИК-спектроскопии позволяет определять наличие и количественное содержание этанола в исследуемых смесевых бензинах, используя характеристические полосы поглощения этанола в ИК-области. Учитывая существенные концентрации этанола, которые необходимы для обеспечения требуемых стандартами октановых чисел [6, 7], определение наличия таких полос и их математическая обработка не должна вызывать затруднений. Возможности применения жидкостных кювет, использующих принцип метода полного внутреннего отражения, а также набора стандартных бензинов для калибровки указываются в стандартных методиках исследования [26], однако в данной работе показана возможность применения многофункциональной приставки (для исследования как жидкостей, так и твердых объектов), использующей метод нарушенного полного внутреннего отражения. Также применение предложенного метода не требует использования специального программного обеспечения, помимо базового. Применение относительных параметров количественного содержания этанола в смесевых бензинах позволяет проводить измерения без использования кювет с заданной толщиной слоя исследуемого объекта.

Метод кондуктометрии, несмотря на высокую чувствительность к удельной электропроводности исходных компонентов смеси [12], может применяться при контроле качества выпускаемой продукции, оценке октанового числа, приемоотпускных операциях, а также для решения диагностических вопросов, связанных с возможностью установления наличия в бензинах этанола, что основано на значительном отличии электрофизических свойств этанола и углеводородных компонентов бензинов [27].

Следует отметить, что возможности используемых методов могут варьироваться в зависимости от задач, поставленных перед исследователями, а также объектов, подлежащих исследованию. Применение

экспресс-методов на стадии оценки свойств и качества исследуемых бензинов позволяет более четко и правильно сформулировать этапы предстоящего, более детального исследования (в общем случае) и предотвратить выполнение этапов, не несущих необходимой информации (в каждом конкретном случае).

РЕЗЮМЕ

В статті розглянуто методи дослідження етанолвмісних бензинів, метою яких є визначення вмісту етанолу у бензині та октанового числа сумішей бензин-етанол, які були приготовлені з різних вихідних компонентів. При дослідженні застосовувалися методи газової хроматографії, ІЧ-спектроскопії та кондуктометрії. Розглянуто можливості застосування кожного з методів, враховуючи такі параметри, як прецизійність, тривалість аналізу та вплив вихідних компонентів сумішей бензин-етанол на отримані результати.

Ключові слова: Етанол; Бензин; Газорідинна хроматографія; ІЧ-спектроскопія; Кондуктометрія; Октанове число.

SUMMARY

The methods of research the ethanol content gasoline to determine the content of ethanol in gasoline and determine an octane number of petrol-ethanol mixtures, prepared from different initial components, are investigated. The methods of gas chromatography, IR-spectroscopy and conductometry are applied. The possibilities of application each of method are considered, taking into account such parameters, as precision, measurements time and influence of the initial components of the petrol-ethanol mixtures to the obtained results.

Keywords: Ethanol; Gasoline; Gas-liquid chromatography; IR-spectroscopy; Conductometry; Octane number.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Gao J. Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of ethanol-gasoline blends and gasoline / J. Gao, D. Jiang, Z. Huang // *Fuel*. – 2007. – Volume 86, Issues 10-11. – P. 1645-1650.
- Hamid H. Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates. / H. Hamid, M. A. Ali. – New York: Basel, 2004. – 375 p.
- Palmer F.H. Vehicle performance of gasoline containing oxygenates / F.H. Palmer // *International conference on petroleum based and automotive applications*. London: Institution of Mechanical Engineers Conference Publications, MEP. – 1986. – P. 36-46.
- Reyton K. B. Ondeo/Nalco fuel field manual / K. B. Peyton // McGraw-Hill Professional, 2nd edition, 2001. – 400 p.
- Киселев В. П. Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов / В. П. Киселев, Ю. В. Киселев // *Катализ и нефтехимия*. – 2001. – № 9-10. – С. 77-86.
- ДСТУ 4839:2007 Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови. Введ. 2007-10-03. Київ.: Держстандарт України. 2007. – 14 с.
- ДСТУ 4063:2001 Бензини автомобільні. Технічні умови. Введ. 2001-11-29. – Київ.: Держстандарт України. 2001. – 53 с.
- ДСТУ EN 13132:2000 Нафтопродукти рідкі. Бензин неетильований. Визначення органічних кисневмісних сполук та загального вмісту органічно зв'язаного кисню газохроматографічним методом з перемиканням колонок. Введ. 2008-06-01. – 21 с.
- ДСТУ EN 1601:2000 Нафтопродукти рідкі. Бензини неетильовані. Визначення органічних кисневмісних сполук та загального вмісту органічно зв'язаного кисню методом газової хроматографії (О-ПІД). Введ. 2004-10-01. – 18 с.
- ASTM D 4815 Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography. Publ. 2009-10-01. – 10 p.
- ASTM D 5845-01 Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy. Publ. 2006-12-01. – 5 p.
- Rocha M. S. A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents / M. S. Rocha, J. R. Simoes-Moreira // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84, No. 4. – P. 447-452.
- ГОСТ 511-82 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. Введ. 1983-07-01. – Москва: ИПК Издательство стандартов. – 2001. – 12 с.
- Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- Еленский А. А. Определение фазового состояния бинарных смесей ТВИН-80-вода методом ИК-спектроскопии / А. А. Еленский, Б. Н. Тарасевич, Г. П. Ямпольская // *Вест. Московского ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2006. – Т. 47, Вып.6. – С. 383-386.
- Иванова Л. В. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов. / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // *Вестник Башкирского университета*. – 2008. – Т. 13, вып.14. – С. 869-874.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. Введ. 2002-04-23. – 43 с.
- Гармаш А. В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – М.: Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 2005. – 42 с.
- Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328с.

21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 592 с.
22. Купцов А. Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
23. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
24. Kirk D. W. Conductivity of gasoline-ethanol-water mixtures / D. W. Kirk // Fuel. – 1983. – Vol. 62, No 12. – P. 1512-1513.
25. ASTM D 2624-00 Standard test methods for electrical conductivity of aviation and distillate fuels. Publ. 2009-12-01. – 11 p.
26. ГОСТ Р 52256-2004 Бензины. Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии. Введ. 2004-09-29. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с.
27. Никольский Б. П. Справочник химика. В 7 т. / Б. П. Никольский // М.: Химия, 1966. – Т. 1 – 1072 с.

Поступила в редакцию 19.03.2010 г.