УДК 661.721:547.262.06:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МЕТАНОЛ-ЯД ТЕХНИЧЕСКИЙ

Газохроматографические методы определения этилового спирта

Methanol poison, technical. Gas chromatographic method of ethyl alcohol determination

ГОСТ 25742.4—83

(СТ СЭВ 2969—81)

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографические методы определения этилового спирта в техническом метаноле-яде.

Стандарт в части разд. 1 полностью соответствует СТ СЭВ 2969—81

1. МЕТОД ВНУТРЕННЕГО ЭТАЛОНА

1.1. Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка газохроматографическая из высоколегированной стали длиной 6 м и внутренним диаметром 2—3 мм.

Микрошприцы вместимостью 0,01 и 0,1 $см^3$.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Пипетка градуированная вместимостью 1 $см^3$.

Стакан ВН-800 по ГОСТ 19908—80.

Баня водяная.

Шкаф сушильный вакуумный, обеспечивающий температуру нагрева до 100 °С.

Колбы 2—25—2, 2—100—2 по ГОСТ 1770—74.

Носитель твердый — хромосорб P-AW, размером частиц 0,147—0,175 мм.

Фаза неподвижная — сорбит, чистый.

Водород технический по ГОСТ 3022—80, марка А.

Воздух сжатый для питания приборов.

gost.e-ecolog.ru

Газ-носитель — азот по ГОСТ 9293—74, сорт 1, или гелий чистотой не менее 99,7 % (по объему).

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77, х. ч. и очищенный с массовой долей этилового спирта не более 0,001 %, готовят по п. 1.2.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, раствор в метаноле и водный раствор с массовой долей этилового спирта 0,001 %, готовят по п. 1.2.2.

Спирт изопропиловый (внутренний эталон) по ГОСТ 9805—84 абсолютированный.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Допускается применение импортной аппаратуры и лабораторной посуды по классу точности и реактивов по качеству не ниже отечественных.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Подготовка к анализу

1.2.1. *Приготовление очищенного метанола*

Химически чистый метанол отгоняют на ректификационной колонке эффективностью около 30 теоретических тарелок с флегмовым числом не менее 30.

Чистоту очищенного метанола проверяют хроматографически, сравнивая площади пиков этилового спирта, полученные при хроматографировании в одинаковых условиях одинаковых проб очищенного метанола и водного раствора этилового спирта.

Высота пика этилового спирта на хроматограмме метанола не должна превышать высоту пика этилового спирта на хроматограмме его водного раствора.

1.2.2. *Приготовление растворов этилового спирта*

Раствор этилового спирта в метаноле готовят следующим образом: во взвешенную мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 20 см³ очищенного метанола и взвешивают, добавляют 0,5 см³ этилового спирта и снова взвешивают, доводят объем очищенным метанолом до метки и тщательно перемешивают.

Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Водный раствор этилового спирта готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 50 см³ дистиллированной воды, добавляют микрошприцем 0,001 см³ этилового спирта, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают.

1.2.3. *Приготовление раствора внутреннего эталона*

В мерную колбу вместимостью 100 см³, предварительно взвешенную, помещают 1 см³ изопропилового спирта и взвешивают (результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью

до четвертого десятичного знака). Объем доводят очищенным метанолом до метки и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор внутреннего эталона хранят в герметичной посуде, позволяющей отбирать раствор с помощью шприца.

1.2.4. *Подготовка насадки*

33 г сорбита взвешивают, помещают в стакан, добавляют 300 см³ химически чистого метанола и нагревают на водяной бане под тягой до полного растворения сорбита. Затем добавляют 67 г твердого носителя и продолжают нагревать смесь при постоянном перемешивании до полного испарения метанола. Насадку сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50—60 °С в течение 5 ч. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

Высушенной насадкой заполняют колонку при легком постукивании, колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем в течение 2 ч при 120 °С.

1.2.5. *Режим работы хроматографа*

Температура термостата колонки, °С	100±5
Температура испарителя, °С	250—270
Расход газа-носителя, см³/мин	30±5
Объем вводимой пробы, см³	0,002 0,005
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	300.

Подбирают масштаб шкалы и объем пробы так, чтобы при указанном режиме высота пика этилового спирта при массовой доле его 0,001 % была не менее 10 мм.

1.2.2—1.2.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1.2.6. *Градуировка прибора*

Для градуировки прибора готовят искусственные смеси. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25 см³ каждая вносят по 20 см³ очищенного метанола и по 0,1 см³ раствора внутреннего эталона. Затем добавляют соответственно 0; 0,05; 0,10; 0,20 и 0,50 см³ раствора этилового спирта в метаноле, доводят объемы до метки очищенным метанолом и тщательно перемешивают.

Массовую долю этилового спирта в каждой искусственной смеси (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot a \cdot V \cdot 100}{100 \cdot 100 \cdot \rho^{20} \cdot 25},$$

где m — масса навески этилового спирта, взятая для приготовления раствора этилового спирта в метаноле, г;

a — массовая доля основного вещества в этиловом спирте, определенная по ГОСТ 18300—87, %;

V — объем раствора этилового спирта в метаноле, взятый для приготовления искусственной смеси, см³;

ρ^{20} — плотность очищенного метанола, используемого для приготовления искусственной смеси, г/см³;

100 — объем раствора этилового спирта в метаноле, приготовленный по п. 1.2.2, см³;

25 — объем искусственной смеси, см³.

Массовую долю изопропилового спирта в каждой искусственной смеси (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0{,}1 \cdot 100}{100 \cdot \rho^{20} \cdot 25},$$

где m_1 — масса навески изопропилового спирта, взятая для приготовления раствора внутреннего эталона, г;

0,1 — объем раствора внутреннего эталона, взятый для приготовления искусственной смеси, см³;

ρ^{20} — плотность очищенного метанола, используемого для приготовления искусственной смеси, г/см³;

100 — объем раствора внутреннего эталона, приготовленный по п. 1.2.3, см³;

25 — объем искусственной смеси, см³.

При режиме, указанном в п. 1.2.5, снимают хроматограммы всех искусственных смесей и вычисляют площади пиков этилового и изопропилового спиртов, как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты, или с помощью электронного интегратора.

Для каждой искусственной смеси, приготовленной с добавлением раствора этилового спирта в метаноле, вычисляют поправочный коэффициент (K_i) по формуле

$$K_i = \frac{X \cdot S_1}{X_1 (S - S_2)},$$

где X — массовая доля этилового спирта в данной искусственной смеси, %;

X_1 — массовая доля изопропилового спирта в данной искусственной смеси, %;

S — площадь пика этилового спирта на хроматограмме данной искусственной смеси, мм²;

S_1 — площадь пика изопропилового спирта на хроматограмме данной искусственной смеси, мм²;

S_2 — площадь пика этилового спирта на хроматограмме искусственной смеси, приготовленной без добавления раствора этилового спирта в метаноле, мм².

Для проверки определения поправочных коэффициентов строят график, откладывая по оси ординат значения $\frac{S_1}{S-S_3}$, а по оси абсцисс — массовую долю этилового спирта X в искусственных смесях. График должен иметь вид прямой, проходящей через начало координат.

Градуировочный коэффициент K вычисляют, как среднее арифметическое значение поправочных коэффициентов всех искусственных смесей.

1.3. Проведение анализа

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте определяют методом внутреннего эталона.

Для этого 20 см³ анализируемого метанола и 0,1 см³ раствора внутреннего эталона вносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, объем доводят до метки анализируемым метанолом и тщательно перемешивают.

Хроматограмму снимают при режиме, указанном в п. 1.2.5.

Типовая хроматограмма метанола приведена на черт. 1.

1.4. Обработка результатов

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{K \cdot X_и \cdot S_э}{S_и},$$

где K — градуировочный коэффициент;

$X_и$ — массовая доля изопропилового спирта в смеси анализируемого продукта и раствора внутреннего эталона, %, вычисленная по п. 1.2.6;

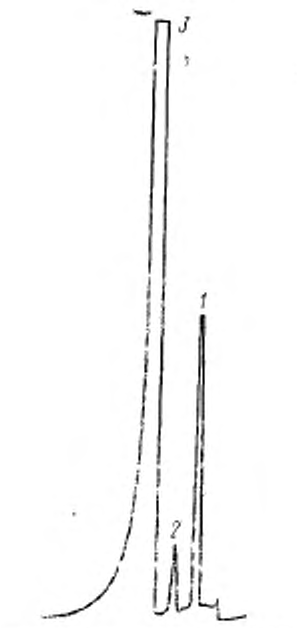
$S_э$ — площадь пика этилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм²;

$S_и$ — площадь пика изопропилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм².

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 10 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа ±10 % при доверительной вероятности $P=0{,}95$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).



1—изопропиловый спирт; *2*—этиловый спирт; *3*—метанол

Черт. 1

2. МЕТОД ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ

2.1. Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени.

Колонка газохроматографическая из высоколегированной стали длиной 2,5—3,5 м, внутренним диаметром 4 мм.

Микрошприц вместимостью 0,01 $см^3$.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706—83.

Шкаф сушильный вакуумный, обеспечивающий температуру нагрева до 200 °С.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Колбы 2—25—2, 2—100—2 по ГОСТ 1770—74.

Пипетка градуированная вместимостью 1 $см^3$.

Колба 1—250 по ГОСТ 25336—82.

Водород технический по ГОСТ 3022—80, марка А.

Воздух сжатый для питания приборов.

Газ-носитель — азот по ГОСТ 9293—74, сорт 1.

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77, х. ч. и очищенный, с массовой долей этилового спирта не более 0,001 %, готовят по п. 1.2.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, раствор в метаноле, готовят по п. 1.2.2.

Фаза неподвижная — ксилит пищевой по ГОСТ 20710—75 и глицерин по ГОСТ 6259—75.

Носитель твердый — целит-545 или хромосорб W размером частиц 0,4—0,6 мм.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Допускается применение импортной аппаратуры и лабораторной посуды по классу точности и реактивов по качеству не ниже отечественных.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. *Подготовка насадки*

Твердый носитель предварительно прокаливают 2—3 ч при 600 °С, обрабатывают 8—9 ч смесью соляной и азотной кислот 1:2, промывают дистиллированной водой и сушат в вакуумном сушильном шкафу при 150 °С в течение 3—4 ч.

40 г подготовленного твердого носителя обрабатывают смесью, состоящей из 5 г ксилита, 5 г глицерина и 90 г химически чистого метанола, тщательно перемешивают в колбе с тубусом и сушат под вакуумом при комнатной температуре не менее 2 ч при встряхивании.

Высушенной насадкой заполняют колонку при легком постукивании, колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом в течение 3—5 сут при 70—80 °С (расход азота 0,3—0,5 $дм^3/ч$).

Все взвешивания в граммах проводят с точностью до первого десятичного знака.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2.2. *Режим работы хроматографа*

Температура термостата колонки, °С	70- 80
Температура испарителя, °С	120—130
Расход азота, дм³/ч	0,9—1,5
Объем вводимой пробы, см³	0,003—0,006.

2.2.3. *Градуировка прибора*

Для градуировки прибора готовят искусственную смесь с массовой долей этилового спирта 0,02 %. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 20 см³ очищенного метанола и добавляют 1,0 см³ раствора этилового спирта в метаноле, объем доводят до метки очищенным метанолом и тщательно перемешивают.

При режиме, указанном в п. 2.2.2, снимают хроматограмму искусственной смеси и вычисляют площади пиков метанола и этилового спирта (S) в квадратных миллиметрах по формуле

$$S=h\cdot b\cdot M,$$

где h — высота пика, мм;

b — ширина пика, мм;

M — масштаб записи сигнала пика.

Ширину пика определяют на половине его высоты с помощью лупы.

Допускается определять площади пиков с помощью электронного интегратора.

Градуировочный коэффициент (K_1) вычисляют по формуле

$$K_1=\frac{X\cdot S_1}{X_1\cdot S},$$

где X — массовая доля этилового спирта в искусственной смеси, %;

X_1 — массовая доля метанола в искусственной смеси, %;

S — площадь пика этилового спирта на хроматограмме искусственной смеси, мм²;

S_1 — площадь пика метанола на хроматограмме искусственной смеси, мм².

За градуировочный коэффициент принимают среднее арифметическое пяти параллельных определений, допускаемое расхождение между наибольшим и наименьшим значением которых не должно превышать 10 % относительно максимальной величины.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте определяют методом внутренней нормализации.

Хроматограмму снимают при режиме, указанном в п. 2.2.2.

Типовая хроматограмма метанола приведена на черт. 2.



1—3—легкие примеси; *4*—этиловый спирт; *5*—метанол

Черт. 2

2.4. Обработка результатов

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{K_1 \cdot S \cdot 100}{S_1 + K_1 \cdot S},$$

где K_1 — градуировочный коэффициент;

S — площадь пика этилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм^2;

S_1 — площадь пика метанола на хроматограмме анализируемого продукта, мм^2.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 10 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа ± 10 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.5. Допускается проводить анализ другими хроматографическими методами, обеспечивающими аналогичную точность определения.

2.6. При возникновении разногласий в оценке массовой доли этилового спирта в метаноле анализ проводят методом внутреннего эталона, указанным в разд. 1.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством химической промышленности

РАЗРАБОТЧИКИ

И. А. Рыжак, канд. хим. наук; **А. Б. Сухомлинов**, канд. хим. наук; **Н. С. Безгубенко**; **Л. Я. Ярповецкий**; **Г. Д. Позигун**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.04.83 № 1968

3. **СТАНДАРТ СООТВЕТСТВУЕТ СТ СЭВ 2969—81**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1770—74	1.1; 2.1
ГОСТ 3022—80	1.1; 2.1
ГОСТ 3118—77	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1
ГОСТ 6259—75	2.1
ГОСТ 6709—72	1.1; 2.1
ГОСТ 6995—77	1.1; 2.1
ГОСТ 9293—74	1.1; 2.1
ГОСТ 9805—84	1.1
ГОСТ 18300—87	1.1; 1.2.6; 2.1
ГОСТ 19908—80	1.1
ГОСТ 20710—75	2.1
ГОСТ 24104—88	1.1; 2.1
ГОСТ 25336—82	2.1
ГОСТ 25706—83	2.1

5. **Ограничение срока действия снято по решению Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол 4—93)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ** (март 1994 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июне 1989 г. (ИУС 10—89)

gost.e-ecolog.ru