ГОСТ 30536—97

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

Издание официальное

БЗ 3—98/511

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая и ликеро-водочная продукция» и Всероссийским научно-исследовательским институтом пищевой биотехнологии

ВНЕСЕН Госстандартом России (ВНИИПБТ)

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 12—97 от 21 ноября 1997 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 9 апреля 1998 г. № 111 межгосударственный стандарт ГОСТ 30536—97 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 1998 г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Метод анализа 2
4 Подготовка к анализу 3
5 Проведение анализа 4
6 Обработка результатов. Показатели точности методики выполнения измерений 6
7 Требования безопасности 7
Приложение А Библиография 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ

Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей

Vodka and ethanol.
Gas-chromatographic method for determination of toxic microadmixtures content

Дата введения 1998—07—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на водку и этиловый спирт и устанавливает газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей с использованием насадочных (для определения метилового спирта) и капиллярных колонок (для определения метилового спирта, сивушных масел, уксусного альдегида, эфиров). Диапазон измеряемых объемных долей составляет от 0,0001 до 0,1 %, массовых концентраций — от 0,5 до 1000 мг/дм^3.

Метод пригоден для определения токсичных микропримесей в отгонах, полученных из окрашенных ликеро-водочных изделий и изделий с ароматическими добавками.

Метод предназначен для использования на предприятиях спиртовой и ликеро-водочной промышленности при осуществлении контроля качества водки и этилового спирта и при сертификации продукции. Метод может быть использован в качестве арбитражного.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005—88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019—79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования к номенклатуре видов защиты

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5830—79 Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 6016—77 Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9585—77 Альдегид уксусный технический. Технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Издание официальное

3 МЕТОД АНАЛИЗА

3.1 Сущность метода

Метод основан на применении газовой хроматографии. Микропримеси разделяются путем распределения компонентов между неподвижной (стационарной) и подвижной (газ-носитель) фазами.

Продолжительность анализа с использованием насадочных колонок — не более 10 мин, а капиллярных — 15—30 мин.

3.2 Аппаратура, материалы и реактивы

Для хроматографов, оснащенных насадочными колонками

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, с уровнем флуктуационных шумов нулевого сигнала не более $2 \cdot 10^{-14}$ А, с дрейфом нулевого сигнала детектора не более $2 \cdot 10^{-12}$ А/ч, с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ г·С/с.

Колонка газохроматографическая насадочная из стекла длиной 200 см, внутренним диаметром 3 мм.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

Микрошприц вместимостью 10 $см^3$ по нормативному документу (НД).

Газ-носитель — азот сжатый в баллоне по ГОСТ 9293 или азот особой чистоты по ГОСТ 9293. Допускается использовать генераторы азота.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генераторы водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха.

Носитель твердый — Целит 545 с частицами размером 0,20 — 0,25 мм по НД. Допускается применение других твердых носителей, обеспечивающих аналогичное разделение.

Фаза неподвижная — полиэтиленгликоль — ПЭГ-300; допускается применение других фаз, обеспечивающих аналогичное разделение.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Метанол-яд, для хроматографии [1].

Гексан [2].

Ацетон по ГОСТ 2603.

Колба 2-100-2 по ГОСТ 25336.

Пипетки 1-2-2-10, 1-1-2-0,1 по ГОСТ 29227.

Чашка ВП-1 по ГОСТ 25336.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вата стеклянная или стеклоткань по НД.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Секундомер по НД.

Склянка для хранения градуировочной смеси любого типа с пробкой, обеспечивающей герметичность.

Стеклянная палочка.

Допускается применение аппаратуры, материалов и реактивов с характеристиками не ниже указанных.

Для хроматографов, оснащенных капиллярными колонками

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, с уровнем флуктуационных шумов нулевого сигнала не более $2 \cdot 10^{-12}$ А, с дрейфом нулевого сигнала детектора не более $2 \cdot 10^{-12}$ А/ч, с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ г·С/с.

Колонка газохроматографическая капиллярная HP-FFAP (США) 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм. Допускается применение других капиллярных колонок с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающими аналогичное разделение.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

Газ-носитель — гелий [3].

Газ-носитель — азот сжатый в баллоне по ГОСТ 9293 или азот особой чистоты по ГОСТ 9293.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генераторы водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессоры любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха.

Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$ по НД.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Уксусный альдегид по ГОСТ 9585, х.ч.
Метиловый эфир уксусной кислоты, х.ч. [4].
Этиловый эфир уксусной кислоты, х.ч. [5].
Метанол-яд, для хроматографии [1].
Пропанол-I, для хроматографии [6].
Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.
Бутанол-I, для хроматографии [7].
Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830, х.ч.
Колба 2-100-2 по ГОСТ 25336.
Пипетки 1-2-2-10, 1-1-2-0,1 по ГОСТ 29227.
Секундомер по НД.
Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498.
Склянка для хранения градуировочной смеси любого типа с пробкой, обеспечивающей герметичность.

Допускается применение аппаратуры, материалов и реактивов с характеристиками не ниже указанных.

4 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

4.1 Приготовление насадки и стабилизация насадочной колонки

Берут навеску необходимой массы твердого носителя (результаты взвешивания, в граммах, записывают с точностью до второго десятичного знака).

В стеклянный стакан вместимостью 50 $см^3$ берут навеску неподвижной жидкой фазы в количестве 17 % от массы твердого носителя, растворяют в ацетоне, переносят в фарфоровую чашку вместимостью 250 $см^3$ и присыпают твердый носитель. Фарфоровую чашку с образовавшейся суспензией ставят в вытяжной шкаф и при комнатной температуре испаряют растворитель, периодически помешивая стеклянной палочкой. Объем растворителя должен быть примерно равным объему твердого носителя. Затем чашку помещают в сушильный шкаф при температуре 60 °С на 3 ч. Готовая насадка должна быть сыпучей и не иметь комков.

Колонку заполняют готовой насадкой. В двухметровую колонку диаметром 3 мм должно поместиться (7,0±0,5) г.

Заполненную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 1,8 — 2,7 $дм^3$/ч при температуре 80 °С в течение 8 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

4.2 Стабилизация капиллярной колонки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 0,072 — 0,144 $дм^3$/ч при температуре термостата колонок 80 °С в течение 8 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

4.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки. Состав градуировочной смеси должен быть близким к анализируемым пробам.

4.3.2 При отсутствии аттестованной градуировочной смеси определяемых веществ в спирте и водках ее готовят из чистых веществ массовой долей основного компонента не менее 98 % на ректификованном спирте либо на водно-спиртовом растворе.

Для анализа с использованием капиллярных колонок градуировочная смесь должна содержать следующие чистые вещества: уксусный альдегид, метиловый эфир уксусной кислоты, этиловый эфир уксусной кислоты, метиловый спирт, пропанол-1, изобутиловый спирт, бутанол-1, изоамиловый спирт.

Для анализа с использованием насадочных колонок градуировочная смесь должна содержать одно чистое вещество — метиловый спирт.

4.3.3 *Приготовление исходной градуировочной смеси объемной долей компонентов 0,1 %*

Исходную градуировочную смесь готовят следующим образом.

Для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ этилового

ректификованного спирта и вносят пипетками вместимостью 0,1 $см^3$ по 0,1 $см^3$ каждого чистого вещества. Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки этиловым ректификованным спиртом и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин. При необходимости объем колбы доводят до метки этиловым ректификованным спиртом и перемешивают.

Для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей ректификованного этилового спирта 40 % и вносят пипетками вместимостью 0,1 $см^3$ по 0,1 $см^3$ каждого чистого вещества. Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки водно-спиртовым раствором объемной долей ректификованного этилового спирта 40 % и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин. При необходимости объем колбы доводят до метки этим же водно-спиртовым раствором и перемешивают.

4.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей компонентов 0,01, 0,001 и 0,0001 % основано:

для анализа спирта — на разведении исходной градуировочной смеси для анализа спирта по 4.3.3 ректификованным этиловым спиртом;

для анализа водок — на разведении исходной градуировочной смеси для анализа водок по 4.3.3 водно-спиртовым раствором объемной долей ректификованного этилового спирта 40 %.

4.3.5 Приготовление градуировочных смесей проводят в нормальных условиях при температуре окружающего воздуха 18 — 22°С в вытяжном шкафу.

4.3.6 Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметически закрытой посуде. Срок хранения — 6 мес.

5 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1 Газовый хроматограф включают в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и устанавливают параметры хроматографирования.

Условия хроматографирования с насадочными колонками

Газохроматографическая колонка:

материал — стекло;

длина — 200 см;

внутренний диаметр — 3 мм.

Насадка:

твердый носитель — Целит-545 с частицами размером 0,20—0,25 мм;

неподвижная фаза — ПЭГ-300, 17 % от массы твердого носителя;

температура термостата — 55 — 65 °С;

температура испарителя (инжектора) — 150 — 200 °С.

Детектор ионизации в пламени (ДИП):

температура детектора — 150 — 200 °С;

расход воздуха — 18 $дм^3/ч$;

расход водорода — 1,8 $дм^3/ч$;

газ-носитель — азот сжатый;

скорость потока газа-носителя — 1,8 — 2,7 $дм^3/ч$;

объем пробы — 1 — 2 $мм^3$.

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих аналогичное разделение компонентов.

Условия хроматографирования с капиллярными колонками

Газохроматографическая капиллярная колонка:

HP-FFAP (США) 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм;

температура термостата — 60 —75 °С;

температура испарителя (инжектора) — 200 °С;

инжектор с делением потока — коэффициент деления потока — 40:1.

Детектор ионизации в пламени (ДИП):

газ-носитель — гелий или азот сжатый;

температура детектора — 200 — 250 °С;

расход воздуха — 18 $дм^3/ч$;

расход водорода — 1,8 $дм^3/ч$;

скорость потока газа-носителя — 0,072 — 0,144 $дм^3/ч$;

объем пробы 1 $мм^3$.

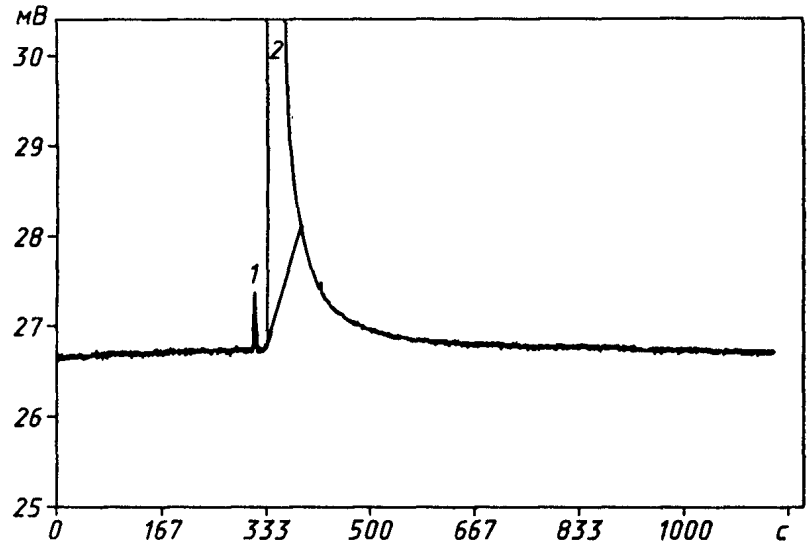
Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, в том числе с программированием температуры, обеспечивающих аналогичное разделение компонентов.

5.2 Анализ градуировочной смеси

Для получения градуировочных данных используют не менее трех градуировочных смесей, одна из которых должна иметь концентрацию, близкую к нижней границе определяемых содержаний.

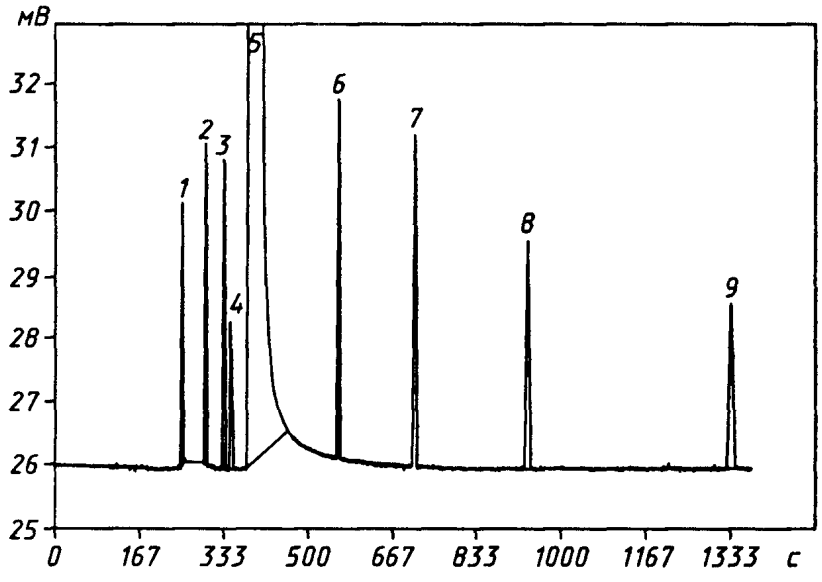
При содержании определяемых веществ менее 0,5 мг/дм^3 можно использовать одноуровневую градуировочную смесь объемной долей определяемых веществ 0,0001 %.

Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Порядок выхода пиков с использованием насадочной колонки представлен на рисунке 1. Порядок выхода пиков с использованием капиллярной колонки — на рисунке 2.



1 — метиловый спирт; *2* — этиловый спирт

Рисунок 1 — Хроматограмма градуировочной смеси, полученная с использованием насадочной колонки



1 — уксусный альдегид; *2* — метиловый эфир уксусной кислоты; *3* — этиловый эфир уксусной кислоты; *4* — метиловый спирт; *5* — этиловый спирт; *6* — пропанол-1; *7* — изобутиловый спирт; *8* — бутанол-1; *9* — изоамиловый спирт

Рисунок 2 — Хроматограмма градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP (США)

Далее записывают хроматограмму ректификованного спирта или водно-спиртового раствора, на одном из которых была приготовлена градуировочная смесь, для учета количества микропримесей, внесенных в градуировочную смесь с этим спиртом или раствором.

С помощью системы обработки данных (интегратор или компьютер) строят градуировочную зависимость для площадей пиков, соответствующих каждому определяемому веществу.

Для пересчета объемной доли X определяемого вещества в градуировочной смеси в массовую концентрацию P, мг/дм^3, пользуются формулой

$$P = X\,10000\rho\ , \qquad (1)$$

где X — объемная доля определяемого вещества в градуировочной смеси, % об;

ρ — плотность данного вещества, г/см^3.

Для обработки полученных данных используют среднее арифметическое значение площадей пиков компонентов градуировочной смеси по данным не менее двух хроматограмм.

Анализ градуировочных смесей проводят не реже одного раза в неделю для обеспечения правильной градуировки прибора.

5.3 Анализ образца

На интеграторе или компьютере для обсчета данных в режиме диалога согласно инструкции по эксплуатации интегратора или компьютера, прилагаемых к прибору, создают метод, определяющий операции и условия, которые должны обеспечиваться в ходе обслуживания разгонки анализируемой пробы; для количественного обсчета данных составляют калибровочный массив по методу абсолютной градуировки с учетом количества микропримесей, содержащихся в водно-спиртовом растворе для анализа водок и в ректификованном спирте — для анализа спирта, на которых готовят градуировочные смеси, и создают последовательность для автоматического пробоотборника.

В испаритель (инжектор) вводят 1 мм^3 образца водки или спирта и осуществляют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 5.1. Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующие компонентам градуировочной смеси. Проводят два параллельных анализа образца.

6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1 Результаты измерений содержания микропримесей выражают в следующих единицах:

- метилового спирта — в процентах по объему безводного спирта (% об.б.с.);
- уксусного альдегида, эфиров, сивушных масел — в мг/дм^3 безводного спирта (мг/дм^3 б.с.).

6.2 Расчет объемной доли определяемых компонентов

Записывают результаты измерений, полученные на интеграторе или компьютере.

Для метилового спирта за окончательный результат измерений объемной доли принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, вычисленное до третьего десятичного знака и округленное до второго десятичного знака; для сортов спирта с объемной долей метилового спирта менее 0,001 % — вычисленное до четвертого десятичного знака и округленное до третьего десятичного знака.

Расхождение между каждым результатом измерений и средним арифметическим значением результатов не должно превышать 10 % среднего значения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

При выполнении измерений в двух лабораториях расхождение между результатом, полученным в одной лаборатории, и средним арифметическим значением результатов, полученных в двух лабораториях, не должно превышать 15 % среднего значения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

6.3 Расчет массовой концентрации определяемых компонентов

Записывают результаты измерений, полученных на интеграторе или компьютере.

Результаты анализа уксусного альдегида в образце представляют как массовую концентрацию, мг/дм^3 б.с.

Результаты анализа эфиров представляют как сумму массовых концентраций, идентифицированных в образце эфиров, мг/дм^3 б.с.

Результаты анализа сивушных масел представляют как сумму массовых концентраций, идентифицированных в образце компонентов сивушного масла, мг/дм^3 б.с.

За окончательный результат измерений массовой концентрации принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, вычисленное до второго десятичного знака и округленное до первого десятичного знака.

Расхождение между каждым результатом измерений и средним арифметическим значением результатов не должно превышать 15 % среднего значения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

При выполнении измерений в двух лабораториях расхождение между результатом, полученным в одной лаборатории, и средним арифметическим значением результатов, полученных в двух лабораториях, не должно превышать 20 % среднего значения при доверительной вероятности $P = 0,95$.

7 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

В связи с тем, что при работе на газовом хроматографе используют сжатые газы, следует соблюдать правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [8].

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

К выполнению измерений методом газовой хроматографии допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, прошедшего соответствующий курс обучения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

БИБЛИОГРАФИЯ

[1]	ТУ 6-09-1709—77	Метанол-яд, для хроматографии. Технические условия
[2]	ТУ 6-09-3375—78	Гексан. Технические условия
[3]	ТУ 51-940—80	Гелий газообразный. Технические условия
[4]	ТУ 6-09-300—87	Метиловый эфир уксусной кислоты. Технические условия
[5]	ТУ 6-09-667—76	Этиловый эфир уксусной кислоты. Технические условия
[6]	ТУ 6-09-783—76	Пропанол-1, для хроматографии. Технические условия
[7]	ТУ 6-09-4708—77	Бутанол-1, для хроматографии. Технические условия
[8]	Правила от 27.11.87, утвержденные Госгортехнадзором СССР	Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением

УДК 663.5.543.06:006.354 МКС 67.160.10:Н79: ОКСТУ 9109, 9209

Ключевые слова: водка, этиловый спирт, уксусный альдегид, метиловый эфир уксусной кислоты, этиловый эфир уксусной кислоты, метиловый спирт, пропанол-1, изобутиловый спирт, бутанол-1, изоамиловый спирт, градуировочная смесь, неподвижная жидкая фаза, твердый носитель, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Н.Л. Шнайдер*
Компьютерная верстка *А.Н.Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 14.04.98. Подписано в печать 07.05.98. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,90.
Тираж 600 экз. С 532. Зак. 365.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru