ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53419— 2009

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ-СЫРЕЦ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей

Издание официальное

БЗ 8—2009/442

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулированиие, а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии Российской академии сельскохозяйственных наук» (ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая, дрожжевая и ликероводочная продукция»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 октября 2009 г. № 484-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом указателе «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

© Стандартинформ, 2010

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 Отбор проб и подготовка образцов 2
4 Метод измерений 2
5 Требования безопасности 8
Приложение А (обязательное) Методика приготовления градуировочных смесей для анализа этилового спирта-сырца на содержание летучих органических примесей 9
Библиография 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ-СЫРЕЦ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей

Raw ethanol from food raw material.
Gas-chromatographic method for determination of volatile organic admixtures

Дата введения — 2011—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на этиловый спирт-сырец из пищевого сырья и устанавливает газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей: альдегидов (уксусного альдегида, кротонового альдегида), сложных эфиров (этилформиата, этилацетата, изобутилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилоктаноата, этилдеканоата, этиллаурата), компонентов сивушного масла (2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола, 2-фенилэтанола), кетона (ацетона), метилового спирта.

Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,00010 % до 0,20 %, массовой концентрации уксусного альдегида, кротонового альдегида — от 0,50 до 600 мг/дм^3, массовой концентрации этилформиата, этилацетата, изобутилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилоктаноата, этилдеканоата, этиллаурата — от 0,50 до 800 мг/дм^3, массовой концентрации 2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола, 2-фенилэтанола — от 0,50 до 5000 мг/дм^3, ацетона — от 0,50 до 20 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

Издание официальное

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5830—79 Реактивы. Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 6016—77 Реактивы. Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9585—77 Альдегид уксусный технический. Технические условия

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

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежегодно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб и подготовка образцов

3.1 Отбор проб для анализа этилового спирта-сырца — по ГОСТ Р 52473.

3.2 Готовят образец продукта для газохроматографического анализа. Для этого из одной бутылки этилового спирта-сырца, направленной в лабораторию для проведения измерений, в виалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую испытуемым образцом, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ продукта.

3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости по 4.9.2 объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец продукта по 3.2.

3.4 Анализ образца продукта проводят по 4.7.

4 Метод измерений

4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении летучих органических примесей в образце этилового спирта-сырца и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором.

Продолжительность анализа — не более 45 мин.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, пределом детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

Микродозатор одноканальный «CAPP» с переменным объемом от 0,1 до 1 $см^3$ включительно [1].

Микродозатор одноканальный «CAPP» с переменным объемом от 0,0005 до 0,01 $см^3$ включительно [1].

Микродозатор одноканальный «CAPP» с переменным объемом от 0,005 до 0,05 $см^3$ включительно [1].

Виалы из полимерного материала вместимостью 2 $см^3$ с завинчивающимися крышками и тефлонизированной уплотнительной мембраной.

Колбы мерные 2-50 (100)-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-2-1, 2-2-10, 1-2-50 по ГОСТ 29169.

Пипетки 2-1-2-5 по ГОСТ 29227.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

Альдегид уксусный технический по ГОСТ 9585.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Метанол (Methanol производства фирмы «Merck», каталожный № 106009, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты) (Ethyl formate производства фирмы «Merck», каталожный № 800891, массовой долей основного вещества не менее 98 %)[1)].

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) (Ethyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 100868, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты) (Isobutyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 820557, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Изоамилацетат (изоамиловый эфир уксусной кислоты) (Isoamyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 101231, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты) (Ethyl lactate производства фирмы «Merck», каталожный № 822100, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этилоктаноат (этиловый эфир каприловой кислоты) (Ethyl octanoate производства фирмы «Merck», каталожный № 800202, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этилдеканоат (этиловый эфир каприновой кислоты) (Ethyl decanoate производства фирмы «Merck», каталожный № 802180, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этиллаурат (этиловый эфир лауриновой кислоты) (Ethyl laurate производства фирмы «Merck», каталожный № 805334, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-пропанол (2-Propanol производства фирмы «Merck», каталожный № 109634, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

1-пропанол (1-Propanol производства фирмы «Merck», каталожный № 101024, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

1-бутанол (1-Butanol производства фирмы «Merck», каталожный № 101988, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-фенилэтанол (2-Phenylethanol производства фирмы «Merck», каталожный № 807006, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-бутанол (2-Butanol производства фирмы «Merck», каталожный № 109630, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Кротоновый альдегид (Crotonaldehyde производства фирмы «Merck», каталожный № 802667, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Колонка газохроматографическая капиллярная HP-FFAP (США) 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм.

Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

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

Газ-носитель — азот о. ч. по ГОСТ 9293. Допускается использовать генераторы азота.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использовать воздушные компрессоры, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха согласно инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

Допускается применение других средств измерений, оборудования, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

4.3.2 Кондиционирование капиллярной колонки

4.3.2.1 Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 0,048—0,072 дм^3/ч при температуре термостата колонок 200 °С в течение 4 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность базовой линии при рабочей температуре термостата колонок.

[1)] Указанные реактивы являются рекомендуемыми к применению. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает их обязательное применение. Допускаются к использованию аналогичные реактивы других изготовителей, предназначенные для целей описываемых методов.

4.3.2.2 После проведения анализа по определению летучих органических примесей в этиловом спирте-сырце кондиционирование колонки проводят при температуре термостата колонок 220 °С до стабилизации базовой линии (30—40 мин).

4.4 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные смеси готовят в соответствии с процедурой, изложенной в приложении А.

4.5 Выполнение измерений

4.5.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

температура детектора, °С . . . . . 220—250;
температура испарителя (инжектора), °С . . . . . 120—200;
начальная температура термостата, °С . . . . . 50—80;
выдержка, мин . . . . . 7—8;
скорость нагрева до температуры 220 °С, °С/мин 10;
выдержка, мин 5;
коэффициент деления потока 20:1;
газ-носитель . . . . . сжатый азот;
скорость потока газа-носителя, дм^3/ч . . . . . 0,048—0,072;
скорость потока воздуха, дм^3/ч 18;
скорость потока водорода, дм^3/ч 1,8;
объем пробы, мм^3 . . . . . 0,2—0,5.

Допускается проведение анализа в других условиях выполнения измерений, обеспечивающих разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1.

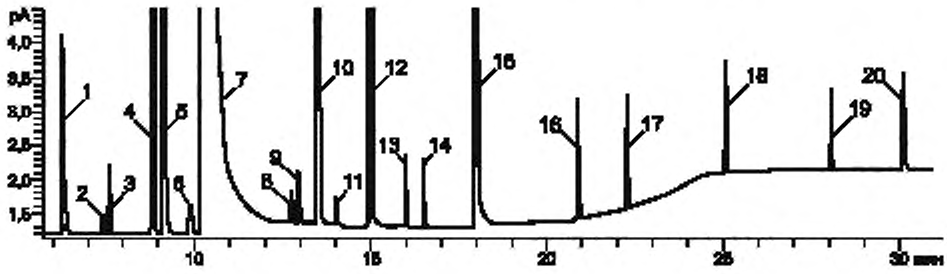
4.6 Градуировка прибора

Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, приготовленных по приложению А. Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Измерения выполняют не менее двух раз. Типовая хроматограмма анализа градуировочной смеси для определения содержания летучих органических примесей в этиловом спирте-сырце приведена на рисунке 1.

Градуировочную характеристику получают, обрабатывая полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения.

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели.



1 — уксусный альдегид, *2* — ацетон, *3* — этилформиат; *4* — этилацетат; *5* — метанол; *6* — 2-пропанол; *7* — этанол; *8* — изобутилацетат; *9* — 2-бутанол, *10* — 1-пропанол; *11* — кротоновый альдегид; *12* — изобутанол; *13* — изоамилацетат, *14* — 1-бутанол; *15* — изоамилол; *16* — этиллактат; *17* — этилоктаноат; *18* — этилдеканоат; *19* — этиллаурат; *20* — 2-фенилэтанол

Рисунок 1 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP[1)]

[1)] Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение данной капиллярной колонки.

4.7 Анализ образца

4.7.1 После выхода прибора на заданный режим и перед проведением анализа образца спирта-сырца проводят холостой анализ (без ввода пробы) в условиях, указанных в 4.5, для определения отсутствия загрязнения аналитической системы. При выявлении загрязнений находят и устраняют причину их появления. Критерием готовности аналитической системы является отсутствие на хроматограмме холостого анализа пиков посторонних веществ. При наличии пиков на хроматограмме анализа проводят кондиционирование колонки по 4.3.2.2.

4.7.2 В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10, 5 или 1 мм^3 вводят 0,2—0,5 мм^3 образца этилового спирта-сырца и выполняют хроматографическое разделение в условиях, указанных в 4.5.

Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (подраздел 3.14).

4.7.3 Если концентрации каких-либо определяемых примесей в пробе продукта превышают верхнюю границу диапазона градуировки, то проводят разведение пробы продукта в 10 раз.

Для этого в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см^3 наливают 25—30 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят 5 см^3 продукта. Содержимое колбы перемешивают, выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин и доводят до метки этиловым ректификованным спиртом.

Далее выполняют анализ образца по 4.7.2.

4.8 Обработка результатов измерений

4.8.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящего в комплект хроматографа персонального компьютера, в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Диапазоны измеряемых массовых концентраций определяемых летучих органических веществ и объемных долей метилового спирта, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1.

4.8.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений *i*-го вещества или объемной доли метилового спирта, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формулам:

$$\frac{2|C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \le r_i \text{ и } \frac{2|X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \qquad (1)$$

где 2 — число параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты двух параллельных определений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3;

X_1, X_2 — результаты двух параллельных определений объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе в пересчете на безводный спирт, %;

r_i, r — значения предела повторяемости *i*-го вещества и метилового спирта (см. таблицу 1), %;

100 — множитель для пересчета в проценты.

Если условие приемлемости не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с 4.7.

4.8.3 Результаты измерений содержания летучих органических веществ в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$C_{i\text{ср}} \pm \Delta_c$ в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3;

$X_{\text{ср}} \pm \Delta_x$, объемная доля в пересчете на безводный спирт, %,

где $C_{i\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение *n* результатов измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метанола), признанных приемлемыми, в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3;

$X_{\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение *n* результатов измерений объемной доли метанола, признанных приемлемыми, в пересчете на безводный спирт, %;

$\pm \Delta_c$ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метанола), мг/дм^3;

$\pm \Delta_x$ — границы абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола, %.

Значение абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола) Δ_{ic}, мг/дм^3, и значение абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола Δ_x, %, рассчитывают по формулам

$$\Delta_{ic} = 0{,}01\delta_i \cdot C_{icp} \text{ и } \Delta_x = 0{,}01\delta_x \cdot X_{cp}, \quad (2)$$

где 0,01 — множитель для пересчета процентов в доли единицы;

δ_i, δ_x — границы относительной погрешности (см. таблицу 1), %.

Полученные значения абсолютной погрешности округляют до двух значащих цифр.

Числовое значение результата измерений (C_{icp} и X_{cp}) после округления должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности.

Результаты измерений сложных эфиров представляют как сумму измеренных массовых концентраций сложных эфиров (этилформиата, этилацетата, изобутилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилоктаноата, этилдеканоата, этиллаурата) в пересчете на безводный спирт, в миллиграммах на кубический дециметр.

Результаты измерений компонентов сивушного масла представляют как сумму измеренных массовых концентраций компонентов сивушного масла (2-пропанола, 1-пропанола, 2-бутанола, 1-бутанола, изобутилового, изоамилового спиртов и 2-фенилэтанола) в пересчете на безводный спирт, в миллиграммах на кубический дециметр.

Результаты измерений альдегидов представляют как сумму измеренных массовых концентраций альдегидов (уксусного и кротонового альдегидов) в пересчете на безводный спирт, в миллиграммах на кубический дециметр.

Результаты измерений кетонов (ацетона) представляют в пересчете на безводный спирт, в миллиграммах на кубический дециметр.

Результаты измерений объемной доли метилового спирта выражают в пересчете на безводный спирт, в процентах.

Если массовая концентрация вещества или объемная доля метанола ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, результаты измерений представляют в виде: $C_{icp} < 0{,}50$ мг/дм^3 или $C_{icp} > 600$ мг/дм^3 — для уксусного альдегида и кротонового альдегида; $C_{icp} < 0{,}50$ мг/дм^3 или $C_{icp} > 800$ мг/дм^3 — для этилформиата, этилацетата, изобутилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилоктаноата, этилдеканоата и этиллаурата; $C_{icp} < 0{,}50$ мг/дм^3 или $C_{icp} > 5000$ мг/дм^3 — для 2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола и 2-фенилэтанола; $C_{icp} < 0{,}50$ мг/дм^3 или $C_{icp} > 20$ мг/дм^3 для ацетона; $X_{cp} < 0{,}00010$ % или $X_{cp} > 0{,}20$ % — для метилового спирта. При вычислении суммы альдегидов, сложных эфиров и компонентов сивушного масла результаты $C_{icp} < 0{,}50$ мг/дм^3 не учитываются.

При пересчете на безводный спирт результаты измерений умножают на коэффициент пересчета $П$, вычисляемый по формуле

$$П = 100 : O_d, \quad (3)$$

где O_d — объемная доля этилового спирта в анализируемом образце, %;

100 — объемная доля безводного спирта, %.

Таблица 1

Наименование определяемого вещества	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_r, %	Предел повторяемости r, r, % при $P = 0{,}95$, $n = 2$	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_R, %	Границы относительной погрешности ± δ,% при $P = 0{,}95$, $n = 2$
Альдегиды, мг/дм^3:					
уксусный,	От 0,50 до 20 включ.	5	15	7	15
кротоновый	Св. 20 » 600 »	4	10	6	13
Сложные эфиры, мг/дм^3: этилформиат, этилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат	От 0,50 до 20 включ.	5	15	7	15
	Св. 20 » 800 »	4	10	6	13

Окончание таблицы 1

Наименование определяемого вещества	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_r, %	Предел повторяемости r_i, r, % при $P = 0,95$, $n = 2$	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_{Ri}, σ_R %	Границы относительной погрешности ± δ,% при $P = 0,95$, $n = 2$
Компоненты сивушного масла, мг/дм^3: 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол, 2-фенилэтанол	От 0,50 до 20 включ. Св. 20 » 5000 »	5 4	15 10	7 6	15 13
Кетоны, мг/дм^3: ацетон	От 0,50 до 20 включ.	5	15	7	15
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,00010 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,20 включ.	8 7	22 19	12 10	25 21

* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.

4.9 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.9.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- при оценке совместимости результатов анализа, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации и инспекционного контроля).

4.9.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости при необходимости повторных испытаний каждая лаборатория использует пробы по 3.1, оставленные на хранение.

4.9.3 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.7 и 4.8, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i\,0,95}$ или $CD_{0,95}$:

$$|C_{icp1} - C_{icp2}| \le CD_{i\,0,95} \text{ и } |X_{cp1} - X_{cp2}| \le CD_{0,95}, \quad (4)$$

где C_{icp1}, C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.8 в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3;

X_{cp1}, X_{cp2} — средние значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.8 в пересчете на безводный спирт, %;

$CD_{i\,0,95}$ и $CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3, и объемной доли метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %:

$$CD_{i\,0,95} = 2,77 \cdot 0,01 C_{icp1,2} \sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

и

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 X_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (5)$$

где 2,77 — коэффициент критического диапазона для двух параллельных определений по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 4.1.2);

0,01 — множитель для перехода от процентов к долям единицы;

σ_{Ri}, σ_R — показатели воспроизводимости i-го вещества и метилового спирта представлены в таблице 1, %;

σ_R, σ_r — показатели повторяемости *i*-го вещества и метилового спирта представлены в таблице 1, %;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{icp1,\,2}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации *i*-го вещества, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт, вычисляемое по формуле

$$C_{cp1,\,2} = \frac{C_{cp1} + C_{cp2}}{2}; \qquad (6)$$

$X_{cp1,\,2}$ — среднеарифметическое значение объемной доли метилового спирта, полученное в первой и второй лабораториях в пересчете на безводный спирт, %, вычисляемое по формуле

$$X_{cp1,\,2} = \frac{X_{cp1} + X_{cp2}}{2} \qquad (7)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднее значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3). При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.4).

4.10 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3) и показателя правильности по ГОСТ ИСО Р 5725-6 (пункт 6.2.4) с применением контрольных карт Шухарта [примеры их построения приведены в ГОСТ Р 51698 (приложение В)].

При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют и устраняют причины этих отклонений.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть установлены в Руководстве по качеству каждой лабораторией в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (подраздел 4.2) и ГОСТ Р 8.563 (пункт 7.1.1).

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [2];
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.018, 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 12.1.007. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

К работе на газовом хроматографе допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, владеющие техникой газохроматографического анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления градуировочных смесей для анализа этилового спирта-сырца на содержание летучих органических примесей

А.1 Назначение и область применения методики

Методика регламентирует приготовление аттестованных градуировочных смесей (ГСС-1, ГСС-2, ГСС-3) для анализа этилового спирта-сырца на содержание летучих органических примесей при выработке этилового спирта-сырца из пищевого сырья.

А.2 Метрологические характеристики

Характеристики аттестованных градуировочных смесей (ГСС-1, ГСС-2, ГСС-3) в этиловом ректификованном спирте приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование компонента смеси	ГСС-1		ГСС-2		ГСС-3	
	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % при $P = 0,95$, %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % при $P = 0,95$, %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % при $P = 0,95$, %
Альдегиды, мг/дм^3:						
уксусный альдегид	157	2	78	2,5	15,7	2,5
кротоновый альдегид	17,0	3	8,5	3,5	1,70	3,5
Сложные эфиры, мг/дм^3:						
этилформиат	46	2,5	22,9	3	4,6	3
этилацетат	360	2	180	2,5	36,0	2,5
изобутилацетат	26,1	3	13,0	3,5	2,61	3,5
изоамилацетат	26,2	3	13,1	3,5	2,62	3,5
этиллактат	31,0	3	15,5	3,5	3,1	3,5
этилоктаноат	26,1	3	13,0	3,5	2,61	3,5
этилдеканоат	26,4	3	13,2	3,5	2,64	3,5
этиллаурат	26,4	3	13,2	3,5	2,64	3,5
Компоненты сивушного масла, мг/дм^3:						
2-пропанол	15,8	3	7,9	3,5	1,58	3,5
2-бутанол	16,1	3	8,0	3,5	1,62	3,5
1-пропанол	804	2	402	2,5	80	2,5
изобутанол	1606	2	803	2,5	161	2,5
1-бутанол	16,2	3	8,1	3,5	1,62	3,5
изоамилол	3240	2	1620	2,5	324	2,5
2-фенилэтанол	20,4	3	10,2	3,5	2,04	3,5
Кетоны, мг/дм^3:						
ацетон	15,8	3	7,9	3,5	1,58	3,5
Метиловый спирт, объемная доля, %	0,050	2	0,0250	2,5	0,0050	2,5

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

А.3.1 Средства измерений

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2-2-10, 1-2-50 по ГОСТ 29169.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом от 0,1 до1 см^3 включительно [1].

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом от 0,0005 до 0,01 см^3 включительно [1].

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом от 0,005 до 0,05 см^3 включительно [1].

А.3.2 Реактивы

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

Альдегид уксусный технический по ГОСТ 9585.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты) (Ethyl formate производства фирмы «Merck», каталожный № 800891, массовой долей основного вещества не менее 98 %)[1)].

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) (Ethyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 100868, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты) (Isobutyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 820557, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Изоамилацетат (изоамиловый эфир уксусной кислоты) (Isoamyl acetate производства фирмы «Merck», каталожный № 101231, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты) (Ethyl lactate производства фирмы «Merck», каталожный № 822100, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этилоктаноат (этиловый эфир каприловой кислоты) (Ethyl octanoate производства фирмы «Merck», каталожный № 800202, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этилдеканоат (этиловый эфир каприновой кислоты) (Ethyl decanoate производства фирмы «Merck», каталожный № 802180, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Этиллаурат (этиловый эфир лауриновой кислоты) (Ethyl laurate производства фирмы «Merck», каталожный № 805334, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-пропанол (2-Propanol производства фирмы «Merck», каталожный № 109634, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

1-пропанол (1-Propanol производства фирмы «Merck», каталожный № 101024, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

1-бутанол (1-Butanol производства фирмы «Merck», каталожный № 101988, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-фенилэтанол (2-Phenylethanol производства фирмы «Merck», каталожный № 807006, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

2-бутанол (2-Butanol производства фирмы «Merck», каталожный № 109630, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Кротоновый альдегид (Crotonaldehyde производства фирмы «Merck», каталожный № 802667, массовой долей основного вещества не менее 99 %)[1)].

Смеси готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % и этилового ректификованного спирта, используемого в качестве растворителя.

Допускается применение средств измерений, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками не ниже указанных.

А.4 Процедура приготовления градуировочных смесей

А.4.1 Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: альдегиды (уксусный альдегид, кротоновый альдегид), сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат), компоненты сивушного масла (2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол, 2-фенилэтанол), кетон (ацетон), метиловый спирт.

А.4.2 Приготовление градуировочной смеси (ГСС-1), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,05 %;
- изоамиловый спирт объемной долей вещества 0,4 %;
- изобутиловый спирт объемной долей вещества 0,2 %;
- 1-пропанол объемной долей вещества 0,1 %,
- этилацетат объемной долей вещества 0,04 %,
- уксусный альдегид объемной долей вещества 0,02 %,
- этилформиат объемной долей вещества 0,005 %.

[1)] Указанные реактивы являются рекомендуемыми к применению. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает их обязательное применение. Допускаются к использованию аналогичные реактивы других изготовителей, предназначенные для целей описываемых методов.

- изоамилацетат, изобутилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат объемной долей каждого вещества 0,003 %;

- ацетон, кротоновый альдегид, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, 2-фенилэтанол объемной долей каждого вещества 0,002 %.

А.4.2.1 В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 40—50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и микродозатором вместимостью 0,0005—0,01 $см^3$ вносят по 0,002 $см^3$ ацетона, кротонового альдегида, 2-пропанола, 2-бутанола,1-бутанола, 2-фенилэтанола, по 0,003 $см^3$ — изобутилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилоктаноата, этилдеканоата, этиллаурата; микродозатором вместимостью 0,005—0,05 $см^3$ вносят 0,005 $см^3$ этилформиата, 0,02 $см^3$ уксусного альдегида, 0,04 $см^3$ этилацетата и 0,05 $см^3$ метилового спирта; микродозатором вместимостью 0,1—1 $см^3$ вносят 0,1 $см^3$ 1-пропанола, 0,2 $см^3$ изобутилового спирта и 0,4 $см^3$ изоамилового спирта.

А.4.2.2 Содержимое колбы перемешивают, выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин и доводят до метки этиловым ректификованным спиртом.

А.4.3 Приготовление градуировочной смеси (ГСС-2), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,025 %;
- изоамиловый спирт объемной долей вещества 0,2 %,
- изобутиловый спирт объемной долей вещества 0,1 %;
- 1-пропанол объемной долей вещества 0,05 %,
- этилацетат объемной долей вещества 0,02 %;
- уксусный альдегид объемной долей вещества 0,01 %;
- этилформиат объемной долей вещества 0,0025 %,
- изоамилацетат, изобутилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат объемной долей каждого вещества 0,0015 %;
- ацетон, кротоновый альдегид, 2-пропанол, 2-бутанол,1-бутанол, 2-фенилэтанол объемной долей каждого вещества 0,001 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 40—50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 50 $см^3$ вносят 50 $см^3$ градуировочной смеси ГСС-1, приготовленной по А.4.2.1.

Далее повторяют операции по А.4.2.2.

А.4.4 Приготовление градуировочной смеси (ГСС-3), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,005 %;
- изоамиловый спирт объемной долей вещества 0,04 %;
- изобутиловый спирт объемной долей вещества 0,02 %;
- 1-пропанол объемной долей вещества 0,01 %,
- этилацетат объемной долей вещества 0,004 %;
- уксусный альдегид объемной долей вещества 0,002 %;
- этилформиат объемной долей вещества 0,0005 %,
- изоамилацетат, изобутилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат объемной долей каждого вещества 0,0003 %;
- ацетон, кротоновый альдегид, 2-пропанол, 2-бутанол,1-бутанол, 2-фенилэтанол объемной долей каждого вещества 0,0002 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 40—50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вносят 10 $см^3$ градуировочной смеси ГСС-1, приготовленной по А.4.2.1.

Далее повторяют операции по А.4.2.2.

А.5 Требования безопасности

Работы по приготовлению аттестованных смесей проводят в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007.

А.6 Требования к квалификации оператора

К приготовлению аттестованных градуировочных смесей допускают персонал, имеющий квалификацию не ниже инженера-химика.

А.7 Требования к упаковке и маркировке

Градуировочные смеси, приготовленные по А.4, разливают во флаконы по [3] и укупоривают полиэтиленовыми пробками ПП-12 по [4].

На флаконы наклеивают этикетки, на которых указывают:

- организацию-изготовителя,
- индекс аттестованной градуировочной смеси (ГСС-1, ГСС-2, ГСС-3);
- номер свидетельства об аттестации;
- дату выпуска;
- срок годности.

А.8 Условия хранения

Градуировочные смеси, приготовленные по А.4, хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения — 6 мес.

Библиография

[1] Государственный реестр средств измерений, допущенных в Российской Федерации. Регистрационный номер 19847-00

[2] ПБ 03-576—2003 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России, М.: Изд-во ГУП «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.

[3] ТУ 64-2-10—87 Флаконы из трубки стеклянной для лекарственных средств

[4] ТУ 9467-002-46870574—98 Пробки полиэтиленовые

УДК 663.5.543.06:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9109 9209

Ключевые слова: спирт этиловый-сырец, летучие органические примеси, уксусный альдегид, кротоновый альдегид, сложные эфиры, этилформиат, этилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеканоат, этиллаурат, компоненты сивушного масла, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол, 2-фенилэтанол, кетоны, ацетон, метиловый спирт, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 02.03.2010. Подписано в печать 02.04.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 306 экз. Зак. 253.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru ›@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru