ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ»

ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
«МАЛОТОННАЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ» (ИЛ «МХП»)

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель генерального
директора по науке и производству

Н.Г. Зубрицкая
09.12.2016

СПИРТОСОДЕРЖАЩАЯ ПРОДУКЦИЯ

Методика выполнения измерений массовой доли метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов газохроматографическим методом
М-02-505-82-01

Начальник ИЛ «МХП»
М.Д. Рейнгеверц

Аттестовано
ГУП "ВНИИМ" им. Д. И. Менделеева
Свидетельство № 2420/39 –2002
от 7 мая 2002 г.

Санкт-Петербург, 2016

gost.e-ecolog.ru

Настоящая методика предназначена для определения массовых долей метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов в материалах лакокрасочных, художественных и вспомогательных, красках полиграфических, товарах бытовой химии, товарах автохимии и автокосметики, парфюмерно-косметической продукции, средствах дезинфицирующих в диапазоне от 0,1 до 85 %.

За один измерительный цикл определяют содержание только одного спирта.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерения массовой доли метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов в спиртосодержащей продукции при P=0,95 указаны в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля спирта, %	Границы относительной погрешности Δ, %	Норматив оперативного контроля сходимости d, %, n=2
От 0,1 до 10	± 9	11
Свыше 10 до 50	± 8	8
Свыше 50 до 85	± 9	10

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод измерения – газохроматографический анализ паровой фазы с применением капиллярных колонок и пламенно-ионизационного детектора.

Предел обнаружения массовой доли спиртов составляет 0,01 %.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

3.1. *Средства измерений*

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, с уровнем флуктуационных шумов нулевого сигнала не более $1 \cdot 10^{-13}$ А, с пределом детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ г С/с по н-C_{14}, с линейным динамическим диапазоном 10^7, например, хроматограф марки «Цвет» производства России.

Колонка хроматографическая капиллярная Nucol™ 30 м х 0,32 мм х 0,25 мкм производства фирмы Supelco или иная колонка, обеспечивающая полное разделение пиков спиртов и сопутствующих компонентов.

Интегратор или аналогичная система обработки данных.

Весы неавтоматического действия, ГОСТ Р 53228-2008, специального класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,1 мг.

Микрошприц вместимостью 500 мм^3 с ценой деления не более 10 мм^3

Микрошприц вместимостью 250 мм^3 с ценой деления не более 5 мм^3

Микрошприц вместимостью 100 мм^3 с ценой деления не более 1 мм^3.

Микрошприц вместимостью 10 мм^3 с ценой деления не более 0,2 мм^3

Микрошприц вместимостью 1 мм^3 с ценой деления не более 0,02 мм^3

Шприц для газовых проб вместимостью 1 $см^3$ с ценой деления не более 0,02 $см^3$.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 $см^3$ с ценой деления 0,01 $см^3$.

Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$.

3.2. *Вспомогательные устройства*

Термостат, обеспечивающий нагрев до 200 °С.

Флаконы стеклянные медицинские с вместимостью до пробки (60 ± 1) $см^3$, с пробками из силиконовой резины.

Зажимные устройства для закрепления пробки на флаконе, которые не препятствуют вводу иглы шприца во флакон.

Колбы 2-50-2 по ГОСТ 25336-82 с притертой пробкой.

Бумага универсальная индикаторная с pH от 0 до 14, например, производства фирмы "Merck", Германия.

Перчатки хлопчатобумажные.

3.3. *Материалы и реактивы*

Метанол-яд по ГОСТ 6995-77, хч.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 55878-2013, сорт «Экстра».

Спирт изопропиловый по ГОСТ 9805-84, абсолютированный.

Спирт пропиловый с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

Спирт бутилоый по ГОСТ 6006-78, ч.д.а.

Спирт изобутилоый по ГОСТ 6016-77, ч.д.а.

Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.

Метилэтилкетон с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

Эфир этиловый уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300-78, х.ч.

Диэтиловый эфир с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

Ацетонитрил с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

Гептан нормальный, эталонный по ГОСТ 25828-83.

Бензол по ГОСТ 5955-75, х.ч.

Толуол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

Калия гидрат окиси по ГОСТ 24363-80, х.ч.

Азот газообразный по ГОСТ 9293-74, ос. ч.

Водород газообразный чистый, ГОСТ Р 51673-2000.

Воздух сжатый класса 0 или 1 по ГОСТ 17433-80.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов и материалов по качеству не ниже вышеуказанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Измерения выполняются лаборантом, имеющим опыт работы в области хроматографического анализа, прошедшим проверку знаний по технике безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии, техническое обучение и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

5. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка хроматографа, капиллярной колонки, определение времен удерживания алифати-

ческих спиртов (метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового), диэтилового эфира, этилацетата, ацетона, гептана, бензола, толуола, ацетонитрила, проверка полной вместимости флаконов до пробки, приготовление градуировочных смесей для построение оценочного графика, отбор и подготовка пробы, определение pH пробы и, при необходимости, плотности пробы.

5.1. *Подготовка хроматографа и капиллярной колонки*

5.1.1. Наладку, проверку герметичности газовых линий, вывод хроматографа на режим данной методики проводят согласно инструкции по эксплуатации прибора.

5.1.2. Колонку, не подключая к детектору, стабилизируют при температуре 150 °С в течение пяти часов в токе азота 0,5 $см^3$/мин.

5.1.3. Колонку подключают к детектору и кондиционируют путем ввода растворов выше перечисленных спиртов в ацетонитриле при условиях анализа по 5.6.

5.2. *Определение времен удерживания компонентов*

Времена удерживания перечисленных выше соединений определяют по чистым компонентам при условиях проведения измерений 5.6, вводя в испаритель хроматографа 0,1–0,5 $мм^3$ пара компонента, отобранного над поверхностью жидкости. Проверяют времена удерживания не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки и после ремонта прибора.

Идентификацию спиртов в пробе проводят по значениям относительного времени удерживания (по отношению к ацетонитрилу). Значения относительных времен удерживания спиртов при использовании колонки по 3.1 и условиях анализа по 5.6 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Относительное время удерживание спиртов (по отношению к ацетонитрилу)

Метиловый спирт	0,73
Изопропиловый спирт	0,76
Этиловый спирт	0,78
Пропиловый спирт	1,04
Изобутиловый спирт	1,44
Бутиловый спирт	1,63

5.3. *Проверка вместимости флакона*

Полный объем флакона до силиконовой пробки определяют гравиметрическим методом путем заполнения его дистиллированной водой при 20 °С. Вместимость флакона должна составлять (60 ± 1) $см^3$. Не удовлетворяющие этому условию флаконы отбраковывают.

5.4. *Приготовление градуировочных смесей*

Бинарные градуировочные смеси для каждого определяемого спирта готовят гравиметрическим методом в стеклянных флаконах вместимостью 50 $см^3$, например, из этилового и пропилового спиртов (таблица 3). Для приготовления смеси предварительно рассчитывают требуемые количества компонентов, соответствующие их массовым долям, с учетом чистоты продуктов.

Отбирают рассчитанные навески пропилового и этилового спиртов, закрывают флакон пробкой и перемешивают его содержимое. Точную массу каждого компонента определяют по разности массы флакона с компонентом до и после прибавления. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Таблица 3

Ориентировочный состав градуировочных смесей, мас. %

Компонент	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Этиловый спирт	0,1	10	80
Пропиловый спирт	99,9	90	20

Массовую долю этилового спирта в смеси X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса навески этилового спирта с учетом его чистоты, г;

m_2 – масса навески пропилового спирта, г.

Аналогичным способом готовят бинарные смеси других спиртов. Например, при определении пропилового спирта в качестве второго компонента можно использовать этиловый или бутиловый спирт.

5.5. *Построение оценочного графика*

Для определения ориентировочной массовой доли спирта в анализируемой пробе, например этилового, используют оценочный график. Оценочный график получают, строя зависимость площади пика этилового спирта на хроматограмме (S, усл.ед.) от его массовой доли в градуировочной смеси (X, %).

Во флакон вместимостью 60 см^3 вносят 0,5 см^3 градуировочной смеси и 5 см^3 ацетонитрила. Флакон закрывают пробкой, вставляют в зажимное устройство и выдерживают 60 мин в термостате при 75 °С. Отбирают пробу паровой фазы шприцем, нагретым до той же температуры, и вводят в хроматограф. Анализ смеси проводят по условиям, указанным в 5.6; при этом значения параметров RANGE и ATT ↑2 в интеграторе подбирают так, чтобы пик определяемого спирта не был зашкаленным. Из одного нагретого флакона отбор пробы паровой фазы проводят один раз. Указанную процедуру повторяют три раза для каждой градуировочной смеси.

Площадь пика этилового спирта на хроматограмме определяют с помощью интегратора или аналогичной системы обработки данных, усредняя полученные значения в каждой градуировочной смеси по всем параллельным определениям.

График должен иметь вид прямой линии, проходящей через начало координат.

Отклонение среднего значения площади пика градуировочной смеси от графика не должно превышать 15 %.

Оценочный график строят заново после смены колонки, ремонта или смены хроматографа.

Пример оценочного графика для этилового спирта приведен на рисунке 1.

5.6. *Условия выполнения измерений*

При подготовке и выполнении измерений на хроматографе марки «Цвет» соблюдают следующие условия:

Масса пробы, г	0,40 ± 0,02
Объем ацетонитрила, см^3	5
Температура термостатирования пробы, °С	75
Продолжительность термостатирования пробы, мин	60
Температура термостата испарителя, °С	200

Температура термостата колонки, °С	55
Температура термостата детектора, °С	200
Объемный расход газа-носителя через колонку, $см^3$/мин	0,5
Объемный расход водорода, $см^3$/мин	30
Объемный расход воздуха, $см^3$/мин	300
Газ-носитель	Азот
Коэффициент деления потока	1:120
Объем вводимой пробы паровой фазы, $см^3$	0,3
Положение переключателя усилителя, Ом	$8 \cdot 10^{10}$
Значение параметра ATT ↑2	2
Значение параметра RANGE	0
Значение параметра CHT SP , см /мин	0,6
Значение параметра AR REF	500
Значение параметра THRSH	3
Значение параметра PK WD, мин	0,04
Продолжительность снятия хроматограммы, мин, не менее	30

Примечания:

1. При использовании хроматографа другой марки условия анализа подбирают в соответствии с конструктивными особенностями прибора.
2. При наличии в пробе компонентов, выходящих после бутилового спирта, по окончанию регистрации хроматограммы термостат колонок следует нагреть до 170 °С и выдержать в течение 10-15 мин.

5.7. *Отбор и подготовка пробы*

Определяют водородный показатель пробы с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Жидкую или пастообразную пробу тщательно перемешивают и отбирают навеску 0,4 ± 0,02 г в предварительно взвешенный флакон. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Пробу продукта из аэрозольной упаковки отбирают в предварительно взвешенный флакон и, не закрывая пробкой, оставляют при комнатной температуре на 2-3 мин для удаления пропеллента. Добиваются, чтобы масса пробы во флаконе составляла 0,40 ± 0,02 г.

При pH < 5 и pH > 9 пробу доводят до нейтральной реакции с помощью 0,1М раствора щелочи или кислоты.

Затем во флакон с пробой пипеткой вносят 5 $см^3$ ацетонитрила.

Флакон закрывают пробкой, вставляют в зажимное устройство и термостатируют 60 мин при 75 °С. Отбор пробы паровой фазы из флакона при выполнении измерений по разделу 6 производят только один раз.

Пробу анализируют не позднее, чем через 3 ч после отбора.

6. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Газовым шприцем, предварительно нагретым до 75 °С, прокалывают пробку подготовленного по 5.7 флакона с пробой, отбирают паровую фазу, вводят ее в испаритель хроматографа и регистрируют хроматограмму.

Хроматограмма искусственной смеси растворителей приведена на рисунке 2.

По хроматограмме определяют площадь пика спирта и по оценочному графику для каждого конкретного спирта находят его ориентировочную массовую долю.

Далее по формулам (2) – (4) определяют объем спирта V, см^3, который следует добавить в пробу:

$$V = 0{,}010 \quad \text{при } 0{,}1 < X_1 < 1, \tag{2}$$

$$V = 0{,}015 \cdot X_1, \quad \text{при } 1 \le X_1 < 70, \tag{3}$$

$$V = 0{,}0125 \cdot X_1, \quad \text{при } 70 \le X_1 < 85, \tag{4}$$

где X_1 – массовая доля спирта, найденная по оценочному графику, %.

Взвешивают охлажденный флакон с пробой, микрошприцем вносят необходимый объем спирта и определяют его массу с учетом чистоты.

Затем пробу с добавкой повторно термостатируют в течение 60 мин при 75 °С, снова отбирают паровую фазу пробы нагретым шприцем и вводят в хроматограф.

7. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю спирта в исходной пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_{\text{пр}}\left(\frac{S_2}{S_1} - 1\right)} \cdot 100, \tag{5}$$

где m – масса добавленного спирта с учетом его чистоты, г;

$m_{\text{пр}}$ – масса навески пробы без учета ацетонитрила, г,

S_1 – площадь пика спирта в исходной пробе, усл.ед.;

S_2 –площадь пика спирта в пробе с добавкой, усл.ед..

Массовую долю спирта в продукции в аэрозольной упаковке X_a, %, вычисляют по формуле

$$X_a = X \cdot (1 - X_{\text{пр}}), \tag{6}$$

где X – массовая доля спирта в пробе, определенная по формуле (5), %;

$X_{\text{пр}}$ – массовая доля пропеллента в аэрозольной упаковке, определенная по ГОСТ Р 51697-2000 или из сопроводительной документации на продукт.

Объемную долю спирта X_v, %, в случае необходимости вычисляют по формуле

$$X_v = X \frac{\rho_1}{\rho_2}, \tag{7}$$

где ρ_1 - плотность пробы, определенная по ГОСТ 18995.1-73, г/см^3,

ρ_2 - плотность анализируемого спирта при температуре 20 °С, г/см^3.

За результат измерения массовой доли спирта принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми относительно среднего значения не превышает норматива контроля сходимости d, приведенного в таблице 1.

8. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения массовой доли спирта представляют в виде

$$(X_{ср} \pm 0{,}01\ \Delta\ X_{ср}),\ \%;\ P = 0{,}95, \qquad (8)$$

где значения Δ приведены в таблице 1.

9. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. *Контроль сходимости результатов измерений*

Контроль проводят при каждом измерении содержания спирта. Контролируемый параметр – расхождение между результатами двух параллельных определений X_1 и X_2, %. Результат контроля признается положительным при выполнении условия

$$\frac{|X_1 - X_2|}{X_{ср}} \cdot 100 \le d, \qquad (9)$$

где d – допускаемое относительное расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P = 0,95, %;

$X_{ср}$ – среднее значение X_1 и X_2, %.

Значения d приведены в таблице 1.

РАЗРАБОТАНО:

Старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
М.Д. Рейнгеверц

Научный сотрудник

М.М. Немова

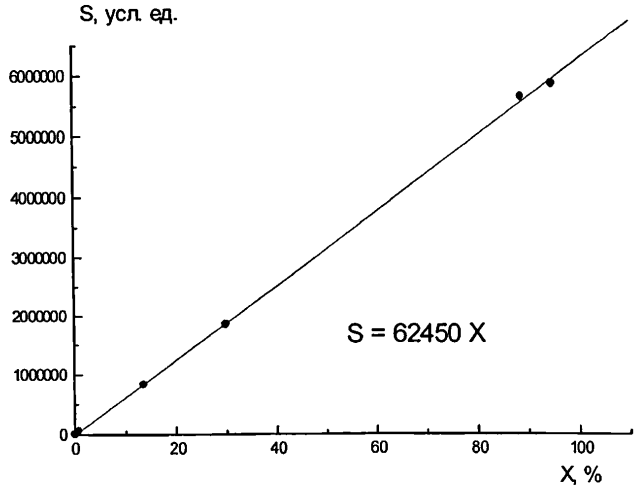
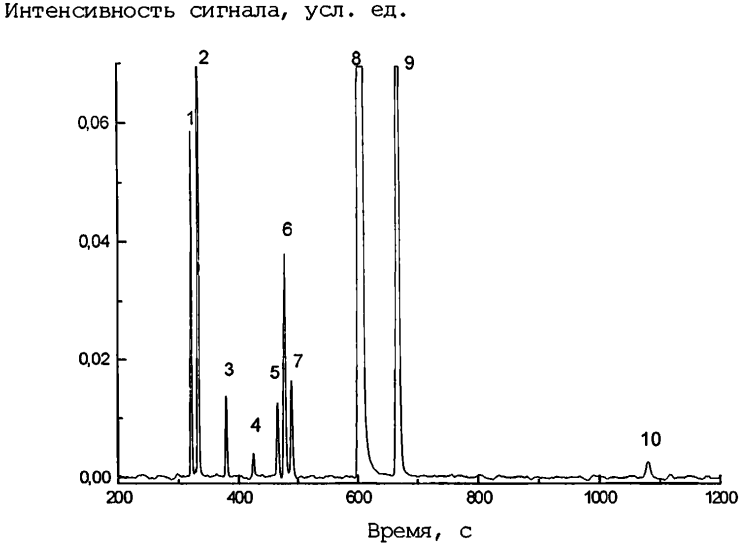


Рисунок 1. Оценочный график для определения массовой доли этилового спирта



Неисправленные времена удерживания, с:
1 – диэтиловый эфир (324), 2 – гептан (331), 3 – ацетон (383), 4 – этилацетат (428), 5 – изопропиловый спирт (469), 6 – этиловый спирт (481), 7 – бензол (493), 8 – ацетонитрил (609), 9 – пропиловый спирт (671), 10 – бутиловый спирт (1085)

Рисунок 2. Хроматограмма искусственной смеси спиртов и растворителей

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D. MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr. St.Petersburg 198005, Russia
Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail gost.e-ecolog.ru

198005 Санкт-Петербург Московский пр., 19
Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО

SERTIFICATE

OF COMPLIANCE
ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 2420/39 - 2002 от 07.05.2002 г.

Методика выполнения измерений массовой доли метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов хроматографическим методом в спиртосодержащей продукции, разработанная ФГУП «Российский научный центр "Прикладная химия"» (197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14) и регламентированная в документе М-02-505-82-01 (СПб, 2002 г.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обратной стороне свидетельства.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в области
аналитических измерений Л.А. Конопелько
тел. 315-11-45

С подлинным верно
Начальник ИП „МХП"

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МВИ

Диапазон измерений массовой доли определяемых спиртов от 0,10 до 85 %. Границы относительной погрешности измерений ± 10 % при доверительной вероятности 0,95.

НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля, %
контроль сходимости результатов определений	9.1.	расхождение результатов двух определений, отнесенное к среднему арифметическому.	d=10 (для P = 0,95)
контроль условий применимости метода измерений	5.5.	отклонение среднего значения площади пика спирта от оценочного графика	10

Старший научный сотрудник  С.Г. Харитонов

gost.e-ecolog.ru