ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
(ФГУП ВНИИМС)
ГОССТАНДАРТА РОССИИ

Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ

с пламенно–ионизационным детектором для анализа этилового спирта и водки

Методика поверки
МИ 2651–2001

Москва
2001

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА ВНИИМС

ИСПОЛНИТЕЛИ: Рутенберг О.Л., Фаткудинова Ш.Р.

УТВЕРЖДЕНА ВНИИМС **2001 г.**

ЗАРЕГИСТРИРОВАНА **2001 г.**

ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Настоящая рекомендация не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и (или) распространена без разрешения ВНИИМС

Государственная система обеспечения единства измерений	
ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ с пламенно–ионизационным детектором для анализа этилового спирта и водки	**МИ 2651-2001**

Настоящая рекомендация распространяется на хроматографы газовые с пламенно-ионизационным детектором (далее – хроматографы), предназначенные для анализа спирта этилового и водки в соответствии с ГОСТ 51698–2000 "Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс–метод определения токсичных микропримесей" и устанавливает методику их периодической поверки.

Межповерочный интервал: не более одного года.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методических указаний
Внешний осмотр	4.1
Опробование:	4.2
– определение предела детектирования	4.2.1
Определение метрологических характеристик	4.3
Определение показателя сходимости	4.3.1
Определение погрешности	4.3.2

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. При проведении поверки применяют следующие средства поверки и вспомогательное оборудование:

– аттестованные смеси ГСС–1, ГСС–2, ГСС–3 для анализа этилового спирта и ГСВ–1, ГСВ–2, ГСВ–3 для анализа водки (методика приготовления аттестованных смесей приведена в приложении А);

– газообразный гелий по ТУ 51–940–80;

– газообразный азот по ГОСТ 9293;

– колонку хроматографическую капиллярную FFAP 50 м х 0,32 х 0,52 мкм.

2.2. Допускается применять другие средства, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей рекомендации.

3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
– атмосферное давление, кПа	$84 \div 106{,}7$;
– относительная влажность воздуха, %	$30 \div 90$;
– напряжение переменного тока, В	220^{+10}_{-15};
– частота сети, Гц	50 ± 1.

3.2. Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля должны быть исключены.

3.3. Подготовительные работы выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

– соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;

– четкость маркировки;

– исправность механизмов и крепежных деталей.

4.2. Опробование

При опробовании определяют предел детектирования.

4.2.1. Определение предела детектирования

Определение предела детектирования по метиловому спирту выполняют при дозировании 1 мкл аттестованной смеси ГСС–2 для анализа спирта этилового и (или) ГСВ–2 для анализа водки.

Предел детектирования рассчитывают по зависимости

$$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta N \cdot V \cdot X_0 \cdot \rho}{S \cdot M},$$

где S – площадь пика, pA с (усл.ед.·с);

ΔN – уровень флуктуационных шумов, pA (усл.ед.);

V – объём вводимой пробы, мкл;

X_0 – аттестованное содержание метилового спирта в контрольной смеси, объемная доля, %;

ρ – плотность метилового спирта, г/см^3 (ρ = 0, 792 г/см^3);

M – коэффициент деления потока в испарителе.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔN) принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

Нулевой сигнал регистрируют в пикоамперах (pA) или условных единицах в течение 30 мин при минимальном значении коэффициента деления выходного сигнала хроматографа.

Полученное значение предела детектирования по метиловому спирту не должно превышать $5 \cdot 10^{-12}$ г/с.

4.3. Определение метрологических характеристик

4.3.1. Определение показателя сходимости (расхождения результатов двух параллельных определений массовой концентрации (объемной доли) компонентов контрольной смеси.

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, используя аттестованные смеси ГСС–1, ГСС–2, ГСС–3 для анализа этилового спирта и (или) ГСВ–1, ГСВ–2, ГСВ–3 для анализа водки. Условия выполнения измерений должны соответствовать п.3.1.

4.3.2. Контрольную смесь вводят в хроматограф два раза, анализируют в соответствии с ГОСТ 51698 и вычисляют расхождения результатов двух параллельных определений массовой концентрации (объемной доли) каждого компонента (d_{ik}, d_k).

4.3.3. Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$d_k = \frac{200 \cdot |X_1 - X_2|}{|X_1 + X_2|} \le d;\ d_{ik} = \frac{200 \cdot |C_{i1} - C_{i2}|}{|C_{i1} + C_{i2}|} \le d_i;$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений i–го компонента, мг/дм^3;

X_1, X_2 – результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта, %.

d_i, d – норматив оперативного контроля сходимости для i–го компонента и метилового спирта, %, соответственно (приведены в таблице 2).

4.3.2. Определение погрешности

4.3.2.1 Определение погрешности результатов измерений выполняют с использованием в качестве образцов для контроля аттестованных смесей ГСС–1, ГСС–2, ГСС–3 для анализа этилового спирта и (или) ГСВ–1, ГСВ–2, ГСВ–3 для анализа водки с содержанием анализируемых компонентов 0,0001–0,01 об.доли, % (0,8–90 мг/дм^3).

Образец для контроля анализируют в соответствии с ГОСТ 51698.

Результаты проверки признают удовлетворительными, если для каждого компонента перечисленных выше смесей выполняется условие

$$\frac{|\overline{X} - X_0|}{X_0} \cdot 100 \le K; \qquad \frac{|\overline{C}_i - C_{i0}|}{C_{i0}} \cdot 100 \le K_i;$$

где X_0 – объемная доля метилового спирта в образце для контроля, %;

C_{i0} – массовая концентрация i–го компонента в образце для контроля, мг/дм^3;

$\overline{X}, \overline{C}_i$ – результаты измерений объемной доли (%) метилового спирта и массовой концентрации i–го компонента соответственно, мг/дм^3;

K, K_i – нормативы контроля погрешности измерений содержания метилового спирта и i–го компонента (таблица 2), %.

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1. Результаты поверки хроматографа заносят в протокол.

5.2. Положительные результаты поверки хроматографа оформляют выдачей свидетельства в соответствии с ПР 50.2.006.

5.3. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящих рекомендаций, к эксплуатации не допускают. Хроматографы изымают из обращения, свидетельство о поверке изымают и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с ПР 50.2.006.

5.4. После ремонта хроматографы подвергают поверке.

Таблица 2

Анализируемый компонент	Контрольная смесь	Диапазон измерений содержания компонентов (без пересчета на безводный спирт)	Нормативы контроля	
			сходимости n=2, P=0,95, d, %	погрешности P=0,90, K, %
Изоамиловый, бутиловый, изобутиловый, пропиловый, изопропиловый спирты Эфиры уксусной кислоты (метиловый и этиловый) Уксусный альдегид	ГСС–3, ГСС–2 ГСВ–3, ГСВ–2	(0,8 – 10,0) мг/дм^3	15	15
Изоамиловый, бутиловый, изобутиловый, пропиловый, изопропиловый спирты Эфиры уксусной кислоты (метиловый и этиловый) Уксусный альдегид	ГСС–1 ГСВ–1	(80 – 90) мг/дм^3	8	10
Метиловый спирт	ГСС–3, ГСС–2 ГСВ–3, ГСВ–2	(0,00010 – 0,0030) об.доли, %	10	15
Метиловый спирт	ГСС–1 ГСВ–1	(0,0110 – 0,0120) об.доли, %	5	10

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Настоящая методика разработана ВНИИПБТ и аттестована ВНИИМС.

А.1. Назначения и область применения

Настоящая методика устанавливает процедуру приготовления аттестованных спиртовых (ГСС–1, ГСС–2, ГСС–3) и водно–спиртовых (ГСВ–1, ГСВ–2, ГСВ–3) смесей.

Аттестованные смеси предназначены для поверки газовых хроматографов в соответствии с настоящей рекомендацией.

А.2. Метрологические характеристики

Компонентный состав смесей и их метрологические характеристики приведены в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1

Аттестованная характеристика	ГСС-1		ГСС-2		ГСС-3	
	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %
Массовая концентрация ацетальдегида*, мг/дм^3	78,4	±2	8,09	±3	0,84	±5
Массовая концентрация метилацетата, мг/дм^3	92,4	±2	9,2	±3	0,92	±5
Массовая концентрация этилацетата, мг/дм^3	90,1	±2	9,0	±3	0,90	±5
Объемная доля метанола*, %	0,0110	±5	0,0020	±5	0,0012	±5
Массовая концентрация 2-пропанола*, мг/дм^3	80,6	±2	10,3	±3	3,04	±5
Массовая концентрация 1-пропанола, мг/дм^3	80,4	±2	8,0	±3	0,80	±5
Массовая концентрация изобутанола, мг/дм^3	80,2	±2	8,0	±3	0,80	±5
Массовая концентрация 1-бутанола, мг/дм^3	81,0	±2	8,1	±3	0,81	±5
Массовая концентрация изоамилола, мг/дм^3	81,0	±2	8,1	±3	0,81	±5

*) Содержание компонента может изменяться в зависимости от его содержания в растворителе.

Таблица А.2

Аттестованная характеристика	ГСВ–1		ГСВ–2		ГСВ–3	
	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (P=0,95), %
Массовая концентрация ацетальдегида*, мг/дм^3	81,0	±2	8,8	±3	1,90	±5
Массовая концентрация метилацетата, мг/дм^3	92,4	±2	9,2	±3	0,92	±5
Массовая концентрация этилацетата, мг/дм^3	90,1	±2	9,0	±3	0,90	±5
Объемная доля метанола*, %	0,0105	±5	0,0014	±5	0,00055	±5
Массовая концентрация 2–пропанола*, мг/дм^3	79,2	±2	8,4	±5	1,24	±5
Массовая концентрация 1–пропанола, мг/дм^3	80,4	±2	8,0	±3	0,80	±5
Массовая концентрация изобутанола, мг/дм^3	80,2	±2	8,0	±3	0,80	±5
Массовая концентрация 1–бутанола, мг/дм^3	81,0	±2	8,1	±3	0,81	±5
Массовая концентрация изоамилола, мг/дм^3	81,0	±2	8,1	±3	0,81	±5

А.3. Средства измерений и реактивы

Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, 1–1000–2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2–1–2–10 по ГОСТ 29227.

Пипетки 1–2–1, 2–2–20, 2–2–100 по ГОСТ 29169.

Уксусный альдегид марки "х.ч." по ТУ 38.402–62–148–49, с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % и плотностью** 0,783 г/см^3.

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты), ч., по ТУ 6–09–300–87 с массовой долей основного вещества не менее 99 % и плотностью** 0,924 г/см^3.

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты), "х.ч.", по ТУ 6–09–667–76 с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % и, плотностью** 0,901 г/см^3.

Метанол–яд, для хроматографии, по ТУ 6–09–1709–77 с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % и плотностью** 0,792 г/см^3.

1–Пропанол для хроматографии, по ТУ 6–09–783–76 с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % и плотностью** 0,804 г/см^3.

2–Пропанол марки "о.с.ч." по ТУ 6–09–50–2655–94 с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % и плотностью** 0,804 г/см^3.

Спирт изобутиловый марки "о.с.ч." по ГОСТ 6016 с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % и плотностью** 0,802 г/см^3.

1–Бутанол для хроматографии, по ТУ 6–09–4708–77 с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % и плотностью** 0,810 г/см^3.

Спирт изоамиловый марки "ч.д.а." по ГОСТ 5830, с массовой долей основного вещества не менее 99 % и плотностью** 0,810 г/см^3.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652. Дополнительно очищенный по СТП 10–1–0334585–93.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

А.4. Процедура приготовления смесей

А.4.1. Подготовка оборудования

Всю предназначенную для работы стеклянную посуду тщательно моют водой, затем хромовой смесью, водопроводной водой и дважды ополаскивают дистиллированной водой. Чистоту посуды контролируют по образованию равномерной водяной пленки на стенках (вода

**) Плотность дана при 20°С.

должна равномерно смачивать стенку, не сбегаться в капли и не стекать отдельными струйками).

Вымытую посуду сушат в сушильном шкафу и хранят закрытой.

А.4.2. Приготовление аттестованных смесей ГСС–1, ГСС–2, ГСС–3, ГСВ–1, ГСВ–2, ГСВ–3

Аттестованные смеси готовят из чистых веществ с массовой долей основного компонента не менее 99%, раствора уксусного альдегида с объемной долей 0,1% и ректификованного спирта либо водно–спиртового раствора, используемых в качестве растворителя. Содержание компонентов, указанных в таблицах А.1 и А.2, в этиловом спирте должно быть ниже нижней границы диапазона измерения этих компонентов, регламентированного ГОСТ 51698. В противном случае содержание примесных компонентов в растворителе учитывают при приготовлении смесей.

А.4.2.1. Приготовление аттестованной смеси с объемной долей компонентов 0,1%

А.4.2.1.1. Аттестованная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно–спиртового раствора и пипетками вместимостью 1 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ каждого чистого вещества.

А.4.2.1.1.1. Содержимое колбы доводят до метки водно–спиртовым раствором перемешивают и выдерживают при температуре 20^0С в течение 25 мин. При необходимости содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

А.4.2.1.2. Аттестованная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипетками вместимостью 1 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ каждого чистого вещества.

А.4.2.1.2.1. Содержимое колбы доводят до метки ректификованным этиловым спиртом, перемешивают, выдерживают при температуре 20^0С в течение 25 мин. При необходимости содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

А.4.2.2. Приготовление аттестованных смесей ГСС–1 и ГСВ–1 с объемной долей компонентов 0,01%

А.4.2.2.1. Аттестованная смесь ГСВ–1

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно–спиртового раствора и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ аттестованной смеси с объемной долей компонентов 0,1%, приготовленной по п.А.4.2.1.1. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ водно–спиртового раствора с объемной долей уксусного альдегида 0,1%. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.1.1.

А.4.2.2.2. Аттестованная смесь ГСС–1

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят по 100 $см^3$ аттестованной смеси с объемной долей компонентов 0,1%, приготовленной по п.А.4.2.1.2. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ спиртового раствора с объемной долей уксусного альдегида 0,1%. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.2.1.

А.4.2.3. Приготовление аттестованных смесей ГСВ–2 и ГСС–2 с объемной долей компонентов 0,001%

А.4.2.3.1. Аттестованная смесь ГСВ–2

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно–спиртового раствора и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ аттестованной смеси ГСВ–1, приготовленной по п.А.4.2.2.1. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.1.1.

А.4.2.3.2. Аттестованная смесь ГСС–2

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ аттестованной смеси ГСС–1, приготовленной по п.А.4.2.2.2. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.2.1.

А.4.2.4. Приготовление аттестованных смесей ГСВ–3 и ГСС–3 с объемной долей компонентов 0,0001%

А.4.2.4.1. Аттестованная смесь ГСВ–3

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно–спиртового раствора и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ аттестованной смеси ГСВ–2, приготовленной по п.А.4.2.3.1. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.1.1.

А.4.2.4.2. Аттестованная смесь ГСС–3

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ аттестованной смеси ГСС–2, приготовленной по п.А.4.2.3.2. Далее повторяют операции по п.А.4.2.1.2.1.

А.4.3. Объемную долю компонентов (Х, %) смеси пересчитывают в массовую концентрацию (С, $мг/дм^3$) по формуле

$$C = X \cdot 10000 \cdot \rho,$$

где ρ – плотность компонента, $г/см^3$.

А.5. Условия хранения аттестованных смесей

Аттестованные смеси хранят в герметично закрытых флаконах или в запаянных ампулах в холодильнике. Срок хранения: не более 6 месяцев.

Ампулы и флаконы перед их заполнением тщательно моют и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105^0С в течение 30 мин.

Аттестованные смеси разливают в ампулы и флаконы шприцем. Флаконы герметично укупоривают, а ампулы запаивают. После запаивания ампулы проверяют на герметичность.

А.6.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 легко воспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

А.7.Требования к квалификации оператора

К приготовлению аттестованных смесей допускают инженеров–химиков 2–ой категории.

А.8.Требования к маркировке

На флаконы или ампулы с аттестованными смесями наклеивают этикетки с указанием названия смеси и датой её приготовления.

БИБЛИОГРАФИЯ

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 5830–79 Спирт изоамиловый. 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 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ Р 51652–00 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 51698–00 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс–метод определения токсичных микропримесей

МИ 2651–01 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Хроматографы газовые с пламенно–ионизационным детектором для анализа этилового спирта и водки

ПР 50.2.006–94 ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений

gost.e-ecolog.ru