ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52363— 2005

СПИРТОСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ СПИРТОВОГО И ЛИКЕРОВОДОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», 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 РАСХН)

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 19 июля 2005 г. № 194-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2009 г.

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 информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет

© СТАНДАРТИНФОРМ, 2005
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2009

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СПИРТОСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ СПИРТОВОГО И ЛИКЕРОВОДОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей

Ethanol-containing waste of food alcohol and liqueur-vodka production.
Gas-chromatographic method for determination of volatile organic admixtures content

Дата введения — 2006—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на головную фракцию [1], концентрат головных примесей [2], промежуточную фракцию [3] этилового спирта из пищевого сырья, которые являются отходами спиртового производства, образующимися при выработке спирта этилового ректификованного из пищевого сырья, и спиртосодержащие отходы ликероводочного производства [4] (далее — продукты), и устанавливает газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей [уксусного альдегида, сложных эфиров (этилформиата, этилацетата, этилпропионата, изобутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата), сивушного масла (2-пропанола, 1-пропанола, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта), метилового спирта, ацетона, 2-бутанона и диацетила] с использованием капиллярных колонок.

Определение содержания летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах ликероводочного производства проводят в отгонах.

Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,01 % до 10 %, массовой концентрации этилацетата от 0,05 до 100 г/дм^3, массовых концентраций остальных определяемых летучих органических примесей — от 0,01 до 100 г/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 5830—79 Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 5964—93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 6016—77 Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

Издание официальное

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

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

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

ГОСТ 29224—91 (ИСО 386—77) Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (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 продуктов — по ГОСТ 5964.

3.2 Готовят образец продукта. Для этого из одной бутылки, направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 см^3, предварительно ополоснутую содержимым бутылки, пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 1 см^3 продукта.

3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости 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 4.4.4.

4 Метод измерений

4.1 Сущность метода

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

Продолжительность анализа — не более 45 мин.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, пределом детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с по ГОСТ 26703.

Микрошприц вместимостью 1, 5 и 10 мм^3.

Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2 по ГОСТ 1770.

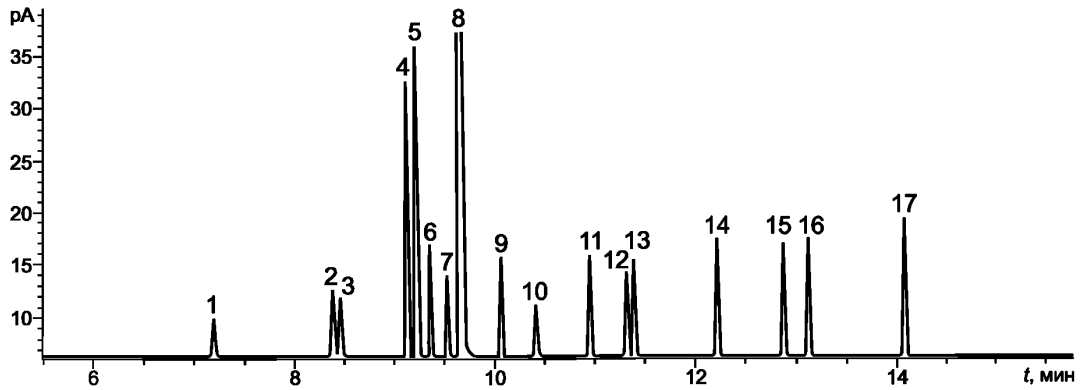
Пипетки 2-1-2-10, 2-1-2-5 по ГОСТ 29227.

Пипетки 1-2-1, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0 °С—55 °С по ГОСТ 29224.

Микровиалы вместимостью 2 см^3 с завинчивающимися крышками и тефлонированной уплотнительной мембраной.

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.



1 — уксусный альдегид; *2* — ацетон; *3* — этилформиат; *4* — этилацетат; *5* — метанол; *6* — 2-бутанон; *7* — 2-пропанол; *8* — этанол; *9* — этилпропионат; *10* — диацетил; *11* — изобутилацетат; *12* — 1-пропанол; *13* — этилбутират; *14* — изобутиловый спирт; *15* — изоамилацетат; *16* — 1-бутанол; *17* — изоамиловый спирт

Рисунок 1 — Хроматограмма градуировочной смеси для анализа продуктов на содержание летучих органических примесей, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

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

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Газ-носитель — азот о.ч. 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 воздушные компрессоры, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха согласно инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

Допускается применение других средств измерений, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками по качеству не ниже 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—0,066 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.

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

4.3.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

4.3.3.2 Приготовление градуировочных смесей проводят в соответствии с приложением А.

4.4 Выполнение измерений

4.4.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

Температура детектора, °С . . . . . 200—250
Температура испарителя (инжектора), °С . . . . . 120—200
Начальная температура термостата, °С . . . . . 50—70
Выдержка первая, мин . . . . . 5—10

Скорость нагрева до температуры 220 °С, °С/мин . . . . . 5—15
Выдержка вторая, мин . . . . . 15—20
Коэффициент деления потока . . . . . 80:1—120:1
Газ-носитель . . . . . Азот сжатый
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—1.

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих разделение летучих органических примесей, аналогичное приведенному на рисунке 1.

4.4.2 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций. 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 представлена на рисунке 1.

Градуировочную характеристику получают, обрабатывая полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения. Для пересчета объемной доли X, %, определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию C, $г/дм^3$, используют формулу

$$C = 10X\rho, \quad (1)$$

где 10 — множитель для пересчета объемной доли X, %, в массовую концентрацию C, $г/дм^3$;

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

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели.

4.4.3 Подготовка образца

Для проведения анализа проводят разведение пробы продукта дистиллированной водой в 10 раз. В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ наливают 25 $см^3$ дистиллированной воды, пипеткой вместимостью 5 $см^3$ из одной бутылки, направленной в лабораторию для проведения измерений, вносят 5 $см^3$ продукта и доводят до метки дистиллированной водой.

Если концентрации каких-либо определяемых примесей в разведенной пробе продукта превышают верхнюю границу диапазона градуировки, то проводят разведение пробы продукта в 20—100 раз. Для этого в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ наливают 25 $см^3$ дистиллированной воды, пипеткой вносят расчетный объем продукта и доводят до метки дистиллированной водой.

4.4.4 Анализ образца

Перед проведением анализа образца проводят «холостой» анализ (без ввода образца) в условиях, указанных в 4.4.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 220 °С в течение часа и снова проводят «холостой» анализ.

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10, 5 или 1 $мм^3$ вводят 0,2—1,0 $мм^3$ образца продукта, подготовленного по 4.4.3, и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 4.4.1.

Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочных смесей. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (4.5.2).

4.5 Обработка результатов измерений

4.5.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящих в комплект хроматографа персонального компьютера или интегратора в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Диапазон изменяемых объемных долей метилового спирта и массовых концентраций остальных летучих органических примесей, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование токсичного вещества	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_{ri}, σ_r, %	Предел повторяемости r_i, r, %, при $P = 0,95$, $n = 2$	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_{Ri}, σ_R, %	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, %, при $P = 0,95$, $n = 2$
Сивушное масло: 2-пропанол, г/дм^3 1-пропанол, г/дм^3 1-бутанол, г/дм^3 изобутиловый спирт, г/дм^3 изоамиловый спирт, г/дм^3 Кетоны: ацетон, г/дм^3 2-бутанон, г/дм^3 Диацетил, г/дм^3 Уксусный альдегид, г/дм^3	5	15	7	15
Сложные эфиры: этилформиат, г/дм^3 этилацетат, г/дм^3 этилпропионат, г/дм^3 изобутилацетат, г/дм^3 этилбутират, г/дм^3 изоамилацетат, г/дм^3	6	17	8	20
Метиловый спирт, объемная доля, %	5	15	7	15
* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.				

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

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

где 2 — число параллельных определений;

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

100 — множитель для пересчета в проценты;

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

r_i, r — пределы повторяемости (таблица 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %.

Если условие приемлемости не выполняется, то выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с 4.4.4.

4.5.3 Результаты измерений содержания летучих органических примесей представляют:

а) для фракции головной этилового спирта:

- метиловый спирт — объемная доля, %, в пересчете на безводный спирт,

- уксусный альдегид, сивушное масло (2-пропанол, 1-пропанол, 1-бутанол, изобутиловый и изоамиловый спирты), сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат) — г/дм^3, в пересчете на безводный спирт,

- ацетон, 2-бутанон и диацетил — г/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

б) для концентрата головных примесей этилового спирта:

- метиловый спирт — объемная доля, %, в пересчете на безводный спирт,

- уксусный альдегид, сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат) — г/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

в) для промежуточной фракции этилового спирта:

- сивушное масло (2-пропанол, 1-пропанол, 1-бутанол, изобутиловый и изоамиловый спирты) — г/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

г) для спиртосодержащих отходов ликероводочного производства:

- метиловый спирт — объемная доля, %, в пересчете на безводный спирт,

- уксусный альдегид, сивушное масло (2-пропанол, 1-пропанол, 1-бутанол, изобутиловый и изоамиловый спирты), сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат) — г/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

Для пересчета массовых концентраций в мг/дм^3 используют формулу

$$C_{i\ мг/дм^3} = C_{i\ г/дм^3} \cdot 1000, \quad (3)$$

где $C_{i\ мг/дм^3}$ — массовая концентрация вещества, мг/дм^3;

$C_{i\ г/дм^3}$ — массовая концентрация вещества, г/дм^3;

1000 — множитель для пересчета массовых концентраций в мг/дм^3.

При расчете учитывают коэффициент разведения.

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

$$П = 100 : P, \quad (4)$$

где 100 — объемная доля безводного спирта, %;

P — объемная доля этилового спирта в определяемом образце, %.

4.5.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$C_{i\ ср\ г/дм^3}$; P = 0,95; $\pm\ \delta$;

$C_{i\ ср\ мг/дм^3}$; P = 0,95; $\pm\ \delta$;

$X_{ср}$, объемная доля, %; P = 0,95; $\pm\ \delta$,

где $C_{i\ ср\ г/дм^3}$ — среднеарифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метилового спирта), признанных приемлемыми, г/дм^3;

$C_{i\ ср\ мг/дм^3}$ — среднеарифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метилового спирта), признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$X_{ср}$ — среднеарифметическое значение двух результатов измерений объемной доли метилового спирта, признанных приемлемыми, %;

$\pm\ \delta$ — границы относительной погрешности, % (таблица 1).

Результаты анализа сложных эфиров представляют как сумму измеренных массовых концентраций сложных эфиров, г/дм^3 (для спиртосодержащих отходов ликероводочного производства — мг/дм^3), в пересчете на безводный спирт.

Результаты анализа сивушного масла представляют как сумму измеренных массовых концентраций компонентов сивушного масла, г/дм^3 (для спиртосодержащих отходов ликероводочного производства — мг/дм^3), в пересчете на безводный спирт.

Результаты определения массовых концентраций сивушного масла, сложных эфиров, уксусного альдегида и объемную долю метилового спирта указывают с округлением до двух значащих цифр.

Если содержание компонента ниже или выше границ диапазона измерений массовых концентраций или объемных долей, установленных настоящим стандартом, то результаты представляют в виде $C_{i\ ср} <$ < 0,01 г/дм^3 или $C_{i\ ср} >$ 100 г/дм^3 для массовой концентрации i-го компонента и $X_{ср} <$ 0,01 % или $X_{ср} >$ 10 % — для объемной доли метилового спирта.

4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

- при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

4.6.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы по 3.1, оставленные на хранение.

4.6.3 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.4 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i\,0,95}$ или $CD_{0,95}$ по формулам:

$$|C_{i\text{ср}1} - C_{i\text{ср}2}| \le CD_{i0,95} \text{ и } |X_{\text{ср}1} - X_{\text{ср}2}| \le CD_{0,95}, \quad (5)$$

где $C_{i\text{ср}1}, C_{i\text{ср}2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, г/дм^3;

$X_{\text{ср}1}, X_{\text{ср}2}$ — среднеарифметические значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %;

$CD_{i0,95}, CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, и объемной доли метилового спирта, %, которые вычисляют по формулам:

$$CD_{i0,95} = 2,77 \cdot 0,01\, C_{i\text{ср}1,2}\sqrt{\sigma_{R_i}^2 - \sigma_{r_i}^2/2} \text{ и } CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01\, X_{\text{ср}1,2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2/2}, \quad (6)$$

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

0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям или объемной доле;

σ_{R_i}, σ_R — показатели воспроизводимости (таблица 1) i-го вещества и метилового спирта, %;

σ_{r_i}, σ_r — показатели повторяемости (таблица 1) i-го вещества и метилового спирта, %;

$C_{i\text{ср}1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации i-го вещества, полученных в первой и второй лабораториях, г/дм^3:

$$C_{i\text{ср}1,2} = \frac{C_{i\text{ср}1} + C_{i\text{ср}2}}{2}, \quad (7)$$

$X_{\text{ср}1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения объемной доли метилового спирта, полученных в первой и второй лабораториях, %:

$$X_{\text{ср}1,2} = \frac{X_{\text{ср}1} + X_{\text{ср}2}}{2}. \quad (8)$$

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

4.7 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (6.2.3) 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 лаборатории в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (4.2) и ГОСТ Р 8.563 (7.1.1).

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [5];
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора;
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует проводить в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления градуировочных смесей

А.1 Назначение и область применения методики

Методика регламентирует приготовление аттестованных градуировочных смесей (ГСП-1, ГСП-2, ГСП-3) для анализа на содержание летучих органических примесей фракции головной, концентрата головных примесей, промежуточной фракции этилового спирта из пищевого сырья, которые являются отходами спиртового производства, образующимися при выработке спирта этилового ректификованного из пищевого сырья и в спиртосодержащих отходах ликероводочного производства.

А.2 Метрологические характеристики

Компонентный состав смесей приведен в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование компонента смеси	ГСП-1		ГСП-2		ГСП-3	
	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95$, %	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95$, %	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95$, %
Уксусный альдегид, г/дм^3	0,78	± 4	0,078	± 5	0,0078	± 5
Этилформиат, г/дм^3	0,92	± 4	0,092	± 5	0,0092	± 5
Этилацетат, г/дм^3	2,70	± 3	0,27	± 4	0,027	± 4
2-пропанол, г/дм^3	0,79	± 4	0,079	± 5	0,0079	± 5
Этилпропионат, г/дм^3	0,99	± 4	0,099	± 5	0,0099	± 5
Изобутилацетат, г/дм^3	0,87	± 4	0,087	± 5	0,0087	± 5
1-пропанол, г/дм^3	0,80	± 4	0,080	± 5	0,0080	± 5
Этилбутират, г/дм^3	0,88	± 4	0,088	± 5	0,0088	± 5
Изобутиловый спирт, г/дм^3	0,80	± 4	0,080	± 5	0,0080	± 5
Изоамилацетат, г/дм^3	0,87	± 4	0,087	± 5	0,0087	± 5
1-бутанол, г/дм^3	0,81	± 4	0,081	± 5	0,0081	± 5
Изоамиловый спирт, г/дм^3	0,81	± 4	0,081	± 5	0,0081	± 5
Ацетон, г/дм^3	0,79	± 4	0,079	± 5	0,0079	± 5
2-бутанон, г/дм^3	0,81	± 4	0,081	± 5	0,0081	± 5
Диацетил, г/дм^3	0,98	± 4	0,098	± 5	0,0098	± 5
Метиловый спирт, %	0,60	± 3	0,06	± 4	0,0060	± 4

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

А.3.1 Средства измерений

Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2-1-2-10, 2-1-2-5 по ГОСТ 29227.

Пипетки 1-2-1, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0 °С — 55 °С по ГОСТ 29224.

А.3.2 Реактивы

Ацетон по ГОСТ 2603.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Альдегид уксусный технический по [6].

Этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты) по [7].

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии по [8].

Метанол-яд для хроматографии по [9].

2-Пропанол для хроматографии по [10].

Этилпропионат для хроматографии по [11].

Изобутилацетат по [12].

1-Пропанол для хроматографии по [13].

Этилбутират для хроматографии по [14].

1-Бутанол для хроматографии по [15].

Изоамилацетат для хроматографии по [16].

2-Бутанон для хроматографии по [17].

Диацетил по [18].

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

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

А.4 Процедура приготовления

А.4.1 Градиуровочная смесь должна содержать следующие вещества: уксусный альдегид, сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат), метиловый спирт, сивушное масло (2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт), ацетон, 2-бутанон и диацетил. Градуировочную смесь готовят из исходного раствора веществ.

А.4.2 Приготовление исходного раствора веществ, содержащего:

- метиловый спирт объемной долей вещества 6 %,
- этилацетат объемной долей вещества 3 %,
- уксусный альдегид, этилформиат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, ацетон, 2-бутанон и диацетил объемной долей каждого вещества 1 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вносят 6 $см^3$ метилового спирта, пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 3 $см^3$ этилацетата, пипетками вместимостью 1 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ уксусного альдегида, этилформиата, этилпропионата, изобутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата, 2-пропанола, 1-пропанола, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта, ацетона, 2-бутанона и диацетила, доводят до метки этиловым ректификованным спиртом, содержимое колбы перемешивают, выдерживают при 20 °С в течение 25 мин.

А.4.3 Приготовление градуировочной смеси (ГСП-1), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,6 %;
- этилацетат объемной долей вещества 0,3 %;
- уксусный альдегид, этилформиат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, ацетон, 2-бутанон и диацетил объемной долей каждого вещества 0,1 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ наливают 25 $см^3$ дистиллированной воды и пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 5 $см^3$ исходного раствора, приготовленного по 4.2, доводят до метки дистиллированной водой, содержимое колбы перемешивают, выдерживают при 20 °С в течение 25 мин.

А.4.4 Приготовление градуировочной смеси (ГСП-2), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,06 %;
- этилацетат объемной долей вещества 0,03 %;
- уксусный альдегид, этилформиат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, ацетон, 2-бутанон и диацетил объемной долей каждого вещества 0,01 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ наливают 25 $см^3$ дистиллированной воды и пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 5 $см^3$ исходного раствора, приготовленного по 4.3, доводят до метки дистиллированной водой, содержимое колбы перемешивают, выдерживают при 20 °С в течение 25 мин.

А.4.5 Приготовление градуировочной смеси (ГСП-3), содержащей:

- метиловый спирт объемной долей вещества 0,006 %;
- этилацетат объемной долей вещества 0,003 %;
- уксусный альдегид, этилформиат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, ацетон, 2-бутанон и диацетил объемной долей каждого вещества 0,001 %.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ наливают 25 $см^3$ дистиллированной воды и пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 5 $см^3$ исходного раствора, приготовленного по А.4.4, доводят до метки дистиллированной водой, содержимое колбы перемешивают, выдерживают при 20 °С в течение 25 мин.

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 смесей допускают персонал, имеющий квалификацию не ниже инженера-химика 2-й категории.

А.7 Требования к упаковке и маркировке

Исходный раствор веществ, приготовленный по 1.2, разливают во флаконы по [19] и укупоривают полиэтиленовыми пробками ПП-12 по [20].

На флаконы наклеивают этикетки, на которых указывают:

организацию-изготовителя;

индекс аттестованной градуировочной смеси (ГСП-1, ГСП-2 или ГСП-3);

номер свидетельства об аттестации;

дату выпуска;

срок годности.

А.8 Условия хранения

Исходный раствор веществ, приготовленный по А.4.2, хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения — 3 мес.

Градуировочные смеси, приготовленные по А.4.3 — А.4.5, хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде не более 8 ч.

Библиография

[1] ОСТ 10-217—98	Фракция головная этилового спирта
[2] ТУ 9182-478-00008064—2002	Концентрат головных примесей этилового спирта из пищевого сырья
[3] ТУ 9182-479-00008064—2002	Промежуточная фракция этилового спирта из пищевого сырья
[4] ТУ 9181-260-00008064—98	Спиртосодержащие отходы ликероводочного производства
[5] 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.
[6] ТУ 38.402-62-148—94	Альдегид уксусный технический
[7] ТУ 6-09-3213—78	Этиловый эфир муравьиной кислоты
[8] ТУ 6-09-667—76	Этилацетат
[9] ТУ 6-09-1709—77	Метанол-яд для хроматографии
[10] ТУ 6-09-4522—77	2-Пропанол для хроматографии
[11] ТУ 6-09-08-1187—87	Этилпропионат для хроматографии, х.ч.
[12] ТУ 6-09-701—84	Изобутилацетат ч.
[13] ТУ 6-09-783—76	1-Пропанол для хроматографии
[14] ТУ 6-09-18-29—86	Этилбутират для хроматографии, х.ч.
[15] ТУ 6-09-4708—77	1-Бутанол для хроматографии
[16] ТУ 6-09-1240—76	Изоамилацетат ч.
[17] ТУ 6-09-782—76	2-Бутанон для хроматографии
[18] ТУ 6-09-4273—78	Диацетил
[19] ТУ 64-2-10—87	Флаконы из трубки стеклянной для лекарственных средств
[20] ТУ 9467-002-46870574—98	Пробки полиэтиленовые

УДК 663.5.543.06:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9109 9209

Ключевые слова: фракция головная этилового спирта, промежуточная фракция этилового спирта, концентрат головных примесей, спиртосодержащие отходы ликероводочного производства, уксусный альдегид, сложные эфиры (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, изобутилацетат, этилбутират, изоамилацетат), метиловый спирт, сивушное масло (2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт), ацетон, 2-бутанон, диацетил, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

gost.e-ecolog.ru