Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания денатурирующих добавок (ингредиентов) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1486—4.1.1499—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания денатурирующих добавок (ингредиентов) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1486—4.1.1499—03

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** содержания денатурирующих добавок (ингредиентов) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья: Сборник методических указаний.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—96 с.

ISBN 5—7508—0469—0

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Минздрава России (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, С. И. Волчек, В. Н. Волкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Минздрава России.

3. Утверждены 29 июня 2003 г. и введены 30 июня 2003 г. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редакторы Акопова Н. Е., Глазкова М. Ф., Кожока Н. В., Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 30.03.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 6,0

Тираж 1000 экз. Заказ 31

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Определение объемной доли алифатических спиртов (пропилового, бутилового, изобутилового) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1486—03 4

Определение объемной доли ацетона в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1487—03 11

Определение объемной доли бензина в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1488—03 17

Определение массовой доли битрекса (денатоний бензоата) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методами спектрофотометрии и тонкослойной хроматографии: МУК 4.1.1489—03 23

Определение объемной доли трет-бутилового и изопропилового спиртов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1490—03 31

Определение объемной доли гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1491—03 38

Определение объемной доли диэтилового эфира, кротонового и уксусного альдегидов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1492—03 45

Определение массовой доли диэтилфталата в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1493—03 52

Определение объемной доли ксилола и толуола в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1494—03 58

Определение объемной доли метилэтилкетона в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1495—03 64

Определение массовой доли октаацетата сахарозы в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1496—03 70

Определение объемной доли пиридиновых оснований (пиридина) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1497—03 76

Определение объемной доли скипидара в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1498—03 83

Определение объемной доли этилацетата в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1499—03 91

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение объемной доли скипидара в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом

Методические указания МУК 4.1.1498—03

1. Введение

Настоящий документ устанавливает спектрофотометрический метод определения объемной доли скипидара в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазоне 0,01—0,75 % об.

Скипидар – смесь, преимущественно моно- и бициклических терпеновых углеводородов, таких, как α- и β-пинены, Δ^3-карен, камфен, мирцен, дипентен, лимонен, цимол и др.

Бесцветная или желтоватая жидкость с характерным запахом; температура кипения – 140—180 °С; плотность – 0,86—0,99 г/см^3.

Скипидар хорошо растворим в неполярных органических растворителях, ацетоне, этиловом спирте, практически не растворим в воде. Состав скипидара зависит от способа производства (живичный, экстракционный, сульфатный и пр.).

Скипидар весьма реакционноспособен, легко окисляется на воздухе, особенно на свету, быстро изомеризуется и полимеризуется.

2. Характеристика погрешности измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ± 15 %, при доверительной вероятности 0,95.

3. Метод измерений

Метод основан на образовании интенсивно окрашенных продуктов реакции скипидара с соляно-кислым пара-диметиламинобензальдегидом или ванилином в кислой среде.

Нижний предел измерения в пробе – 0,01 % об.

Определению не мешают ацетон, метанол, н-пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый, изобутиловый и трет- бутиловый спирты.

Определению мешают высшие спирты, сложные эфиры.

Мешающее влияние гликолей, окрашенных веществ устраняют перегонкой пробы.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр КФК-2МП или аналогичный	ТУ 3-3.1860—85
Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности, например, ВЛР-200	ГОСТ 24104
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2—100—2	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные, вместимостью 25 $см^3$ и 50 $см^3$	ГОСТ 1770
Пробирки колориметрические, плоскодонные из бесцветного стекла, высотой 120 мм, внутренним диаметром 15 мм	ГОСТ 9736
Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм	

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Реактивы

Ванилин	ТУ 6-09-10-544—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
пара-диметиламинобензальдегид, чда	ТУ 6-09-3272—77
Скипидар экстракционный	ГОСТ 13-266
или скипидар живичный	ГОСТ 15—71
Серная кислота, для пробы Саваля	ГОСТ 4204
Соляная кислота, хч	ГОСТ 3118
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 5962
или	ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж	ГОСТ 9737
Баня со льдом	
Водяная баня	ТУ 64-1-2850—76
Воронки конусные диаметром 30—40 мм	ГОСТ 25336
Колба круглодонная на шлифе, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колба коническая на шлифе, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Масляная баня с контактным термометром или плитка электрическая с закрытой спиралью	ГОСТ 14919
Насадка Вюрца	ГОСТ 9737
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 110—180 °С	ГОСТ 16590
Холодильник Либиха прямой длиной 20—30 см	ГОСТ 9737

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

5. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на прибор.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.686—98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда осуществляется по ГОСТ 12.0.004.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое

образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего обучение, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение в сети от 187 до 242 В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8. Подготовка к выполнению измерений

8.1. Приготовление 2 %-ного раствора соляно-кислого пара-диметиламинобензальдегида

Навеску пара-диметиламинобензальдегида массой 2 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 45 мл дистиллированной воды, вносят 5 мл концентрированной соляной кислоты. Перемешивают до полного растворения, после чего добавляют дистиллированную воду до 100 мл.

8.2. Приготовление 1 %-ного раствора ванилина в соляной кислоте

Навеску ванилина массой 1 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки концентрированной соляной кислотой.

8.3. Приготовление рабочих стандартных растворов для градуировки прибора

Технический скипидар подвергают фракционной перегонке на масляной бане, собирая фракцию в интервале температур кипения 150—160 °С.

Для приготовления основного стандартного раствора скипидара с концентрацией 1 % об. в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 20—25 $см^3$ этилового спирта, вносят 1 $см^3$ свежеперегнанного скипидара, перемешивают, доводят до метки этиловым спиртом и вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3 суток.

Рабочие стандартные растворы скипидара с объемными концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,075 % об. готовят из основного стандартного раствора соответствующим разбавлением этиловым спиртом. Растворы устойчивы в течение суток.

8.4. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 5964.

8.5. Установление и контроль градуировочной характеристики

8.5.1. Определение с пара-диметиламинобензальдегидом

В четыре мерных цилиндра вместимостью 25 $см^3$ вносят 5 $см^3$ рабочего стандартного раствора скипидара с концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,075 % об. и разбавляют водой до 20 $см^3$.

В колориметрические пробирки помещают 3 $см^3$ каждого из полученных растворов, вносят по 1 $см^3$ 2 %-ного раствора пара-диметиламинобензальдегида, подготовленного по п. 8.1, и 6 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Кислоту добавляют порциями по 2 $см^3$, взбалтывая, не допуская перегрева и закипания раствора. После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 490 нм (светофильтр № 5) относительно контрольной пробы, содержащей 1 $см^3$ этилового спирта, 3 $см^3$ воды и 6 $см^3$ серной кислоты. Окраска устойчива в течение суток.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности (ед. ОП) от концентрации скипидара в этиловом спирте (% об.).

8.5.2. Определение с ванилином

В четыре мерных цилиндра вместимостью 25 $см^3$ вносят 5 $см^3$ рабочего стандартного раствора скипидара с концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,075% об. и добавляют 7 $см^3$ 1 %-ного раствора ванилина в соляной кислоте, подготовленного по п. 8.2. Взбалтывают, выдерживают 10 минут на кипящей водяной бане, охлаждают, добавляют спирт до 15 $см^3$ и фотометрируют на фотоэлектроколориметре при длине волны 660 нм (светофильтр № 8) в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно контрольной пробы, которую готовят одновременно и аналогично стандартным пробам, используя вместо стандартного раствора этиловый спирт, не содержащий скипидар.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности (ед. ОП) от концентрации скипидара в этиловом спирте (% об.).

Градуировочный график проверяют ежедневно по одному-двум стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на 10 % от данных, заложенных на графике, градуировочную характеристику строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

9. Выполнение измерений

9.1. Анализ бесцветных спиртосодержащих растворов

Опытную пробу спиртосодержащего раствора объемом 5 $см^3$ помещают в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 25 $см^3$ и анализируют с пара-диметиламинобензальдегидом по п. 8.5.1 или с ванилином п. 8.5.2.

9.2. Анализ окрашенных спиртосодержащих растворов

Помещают 50 $см^3$ (V_1) анализируемого спиртосодержащего раствора, отмеренного с помощью мерного цилиндра, в круглодонную колбу и подвергают перегонке на масляной бане до влажного остатка, постепенно повышая температуру бани от 120 до 160 °С. Приемную колбу охлаждают в бане со льдом. Измеряют точный объем отгона (V_2) с помощью мерного цилиндра.

Аналогичную процедуру перегонки используют для освобождения от мешающего влияния гликолей.

Далее перегнанный спиртосодержащий раствор анализируют в соответствии с п. 8.5.

10. Обработка и оформление результатов измерений

Концентрацию скипидара в пробе (% об.) определяют методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = X \cdot K, \text{ где}$$

C – концентрация скипидара в пробе, % об.;

X – концентрация скипидара в растворе, найденная по градуировочному графику, % об;

K – коэффициент, равный отношению объема спиртосодержащего раствора, взятого для перегонки, к объему отгона (V_1/V_2). При анализе неокрашеных спиртосодержащих растворов (по п. 9.1) $K = 1$.

За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое ($C_{ср.}$) результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать ± 10 %.

Указывается значение погрешности результата Δ (% об.):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница допускаемой погрешности измерения объемной доли скипидара (п. 2), % об.

Результат измерения должен заканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений оформляются за-

писью в журнале и удостоверяются специалистом, проводившим измерения.

11. Контроль погрешности измерений

Внутренний оперативный контроль (ВОК) качества результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 и МИ 2335—95.

11.1. Контроль погрешности измерений

Внутренний оперативный контроль погрешности измерений проводят в лаборатории до и после проведения серии измерений рабочих проб. Образцами для контроля служат градуировочные стандартные растворы скипидара с объемными концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,075 % об.

Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п. 8.3, определении содержания скипидара в образцах по п. 9.

Измерения считают соответствующими нормативу оперативного контроля погрешности, если выполняется условие:

$$|X - X_m| < 0{,}01 \cdot X_m \cdot K, \text{ где}$$

K – норматив оперативного контроля погрешности, равный 15 %;

X – результат определения объемной доли скипидара, % об;

X_m – содержание скипидара в контрольном растворе, % об.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результаты контрольных измерений заносят в рабочий журнал.

11.2. Контроль сходимости результатов параллельных измерений

Внутренний оперативный контроль сходимости результатов параллельных измерений осуществляют в процессе измерений по размаху результатов.

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия:

$$|X_1 - X_2| < 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot D, \text{ где}$$

X_1 и X_2 – результаты двух определений объемной доли скипидара, % об.;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое X_1 и X_2, % об.;

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений, равный 10 %.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости проводят два дополнительных измерения, отбрасывают наибольший и наименьший результат и проводят повторный контроль сходимости. При превышении норматива измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результаты измерений заносят в рабочий журнал.

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волчек С. И., Волкова В. Н. (ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru