**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 пиридиновых оснований* (пиридина) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом

## Методические указания МУК 4.1.1497—03

### 1. Введение

Настоящий документ устанавливает спектрофотометрический метод определения объемной доли пиридиновых оснований в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазоне 0,01—0,1 % об.

Пиридин.

$C_5H_5N$ М. м. 79,1

Бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; плотность – 0,982 г/см$^3$; температура плавления – 42 °С; температура кипения – 115,4 °С. Хорошо растворим в воде, спирте, эфире, бензоле.

### 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 реакции взаимодействия пиридиновых оснований с ароматическими аминами и роданидбромидом с образованием окрашенного дианила глутаконового альдегида.

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

---

* Под названием «пиридиновые основания» объединяются пиридин и его гомологи: метилпиридины (пиколины), диметилпиридины (лутидины), триметилпиридины (коллидины), этилпиридины и др., а также хинолин.

Определению не мешают диэтилфталат, алифатические спирты, ацетон.

Определению мешают органические основания – анабазин, никотин, гидразид никотиновой кислоты, N,N-диэтилникотинамид, корникотин и др.

## 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 и 10,0 $см^3$ | ГОСТ 29227 |
| Колбы мерные, вместимостью 100 $см^3$ и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 1770 |
| Цилиндры мерные вместимостью 50 $см^3$ | ГОСТ 1770 |
| Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм | |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *4.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Пиридин, чда | ГОСТ 13647 |
| Аммиак водный, чда, 5 %-ный раствор | ГОСТ 3760 |
| Аммоний роданистый, хч, 1 %-ный и 10 %-ный растворы (срок годности растворов – 2 дня) | ТУ 6-09-4708—79 |
| Бром, хч | ГОСТ 4109 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709 |
| Кали едкое | ГОСТ 4203 |
| Кальций углекислый, хч | ГОСТ 4530 |
| Натр едкий, 0,01н водный раствор | ГОСТ 4238 |
| Соляная кислота, хч, 0,1 н и 1 н водные растворы | ГОСТ 3118 |
| Спирт этиловый ректификованный | ГОСТ Р 51652 |
| или | ГОСТ 18300 |
| Сульфаниловая кислота, чда | ГОСТ 5821 |
| Фенолфталеин, чда, 0,5 %-ный спиртовой раствор | ГОСТ 5850 |

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

### *4.3. Вспомогательные устройства и материалы*

| | |
|---|---|
| Алонж | ГОСТ 9737 |
| 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 |
| Индикаторная бумага универсальная | ТУ 6-09-1181—76 |
| Фильтры обеззоленные «синяя лента» | ТУ 6-09-1705—77 |

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 раствора роданидбромида*

С бромом следует работать в резиновых перчатках и в вытяжном шкафу!

В коническую колбу с притертой пробкой помещают 50 см$^3$ дистиллированной воды и 2 см$^3$ брома. Время от времени приоткрывая пробку, смесь энергично встряхивают до тех пор, пока окраска водного слоя не станет постоянной (при этом на дне должен остаться слой брома). Полученную бромную воду сливают в коническую колбу, к ней прибавляют по каплям 10 %-ный раствор роданистого аммония до слабо-желтой окраски, а затем 1%-ный его раствор до обесцвечивания. Избытка роданида аммония следует избегать. К бесцветному раствору прибавляют небольшими порциями углекислый кальций до прекращения выделения диоксида углерода и появления осадка. Раствору дают отстояться 1,5—2 ч, после чего фильтруют в склянку с притертой пробкой. Реактив применяют прозрачным. В случае появления мути раствор снова фильтруют. Срок годности реактива – 3 дня.

### *8.2. Приготовление раствора сульфанилата аммония*

Навеску сульфаниловой кислоты массой 0,1 г растворяют при взбалтывании в 150 см$^3$ воды, прибавляют 2 см$^3$ 5 %-ного раствора аммиака, перемешивают. Срок годности раствора – 3 дня.

### *8.3. Приготовление нейтрализованного раствора соляной кислоты*

100 см$^3$ 0,1 н раствора соляной кислоты нейтрализуют в присутствии фенолфталеина (1—2 капли), прибавляя по каплям сначала 1 н, а затем 0,1 н раствор едкого натра до первой устойчивой окраски, после чего раствор обесцвечивают 1—2 каплями 0,1 н раствора соляной кислоты.

### *8.4. Очистка пиридина*

Пиридин сушат над гранулированным едким кали в течение 24 ч, сливают с осушителя и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при температуре 114—116 °С. Хранят в склянке с притертой пробкой над КОН.

### *8.5. Приготовление рабочих стандартных растворов для градуировки прибора*

Для приготовления основного стандартного раствора пиридина с концентрацией 1 % об. в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 20—30 см$^3$ этилового спирта, вносят с помощью пипетки 1 см$^3$ свежеперегнанного пиридина, перемешивают, доводят этанолом до метки, вновь перемешивают. Рабочие стандартные растворы пиридина с концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,1 % об. готовят из основного стандартного 1 %-ного раствора пиридина соответствующим разбавлением этанолом.

### *8.6. Отбор проб*

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 5964.

### *8.7. Установление и контроль градуировочной характеристики*

В четыре мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 1 см$^3$ стандартных растворов пиридина в этаноле с концентрацией 0,01; 0,025; 0,05 и 0,1 % об., добавляют 10 см$^3$ нейтрализованного раствора соляной кислоты по п. 8.3, перемешивают, вносят 1 см$^3$ раствора роданидбромида по п. 8.1, вновь перемешивают, через 5 мин добавляют 1 см$^3$ сульфанилата аммония по п. 8.2, перемешивают, добавляют дистиллированную воду до метки, снова тщательно перемешивают. Через 2 ч измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 440 нм (светофильтр № 4) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм относительно контрольной пробы, которую готовят одновременно и аналогично стандартным пробам, используя вместо стандартного раствора 1 см$^3$ этилового спирта.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности (ед. ОП) от концентрации пиридина в растворе (% масс.).

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 1 см$^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ и анализируют по п. 8.7.

### *9.2. Анализ окрашенных спиртосодержащих растворов*

Помещают 50 см$^3$ ($V_1$) анализируемого спиртосодержащего раствора, отмеренного с помощью мерного цилиндра, в круглодонную колбу

для перегонки, подщелачивают 0,1 н раствором едкого натра до pH 7,5—8 по универсальной индикаторной бумаге и отгоняют на масляной бане до влажного остатка. Измеряют точный объем отгона ($V_2$) с помощью мерного цилиндра.

Аликвоту перегнанного спиртосодержащего раствора объемом 1 $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и анализируют по п. 8.7.

Концентрацию пиридина в растворе определяют по градуировочному графику.

## 10. Обработка и оформление результатов измерений

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

$$C = X \cdot K, \text{ где}$$

$C$ – концентрация пиридина в пробе, % об.;

$X$ – концентрация пиридина 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 пиридина (п. 2), % об.

Результат измерения должен заканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений оформляются записью 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 пиридина с концентрациями 0,01; 0,025; 0,05 и 0,1 % об.

Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п. 8.5., определении содержания пиридина 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 пиридина, % об;

$X_m$ – содержание пиридина 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 пиридина, % 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