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 диэтилового эфира, кротонового и уксусного альдегидов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1492—03

1. Введение

Настоящий документ устанавливает газохроматографический метод определения объемных долей диэтилового эфира, кротонового и уксусного альдегидов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазонах 0,1—1,0 % об.; 0,05—0,20 % об.; 0,05—0,50 % об., соответственно.

Диэтиловый эфир – этоксиэтан; серный эфир; этиловый эфир.

$C_4H_{10}O$ М. м. 74,1

Бесцветная, прозрачная, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; температура кипения – 35,6 °С; плотность – 0,714.

Кротоновый альдегид – 2-бутеналь.

C_4H_6O М. м. 70,1

Бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения – 102,4 °С; плотность – 0,858.

Уксусный альдегид – ацетальдегид.

C_2H_4O М. м. 44,1

Бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения – 20,8 °С; плотность – 0,783.

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 измерении концентрации веществ с помощью газовой хроматографии с использованием детектора ионизации в пламени.

Нижние пределы измерения в пробе: диэтилового эфира – 0,1 % об.; кротонового альдегида – 0,05 % об., уксусного альдегида – 0,05 % об.

Измерению не мешают диэтилфталат, ацетон, метанол.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет-570», снабженный пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования по нонану $0,8 \times 10^{-11}$ г/см^3	
Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности, например, ВЛР-200	ГОСТ 24104
Пипетки градуированные, вместимостью 0,1; 0,2 и 1 см^3	ГОСТ 29227
Микрошприц МШ-1	ГОСТ 8043
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Реактивы

Диэтиловый эфир	ОСТ 84-2005—88
Кротоновый альдегид	ТУ 6-09-3667
Уксусный альдегид	ГОСТ 9585
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652
или	ГОСТ 18300

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Азот газообразный из баллона, осч	ГОСТ 9293
Вата стеклянная или стеклоткань	
Водород газообразный из баллона	ГОСТ 3022
Воздух газообразный из баллона	ГОСТ 9-010
Воронки химические конусные № 2 и 3	ГОСТ 8613
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм	
Колбы круглодонные или плоскодонные на шлифе, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336

Хроматон N-AW-DMCS с 5 % Карбовакса
20 М (ПЭГ-20М), 0,16—0,20 мм, Хемапол,
Чехия

Допускается применение хроматографических колонок и 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. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % Карбовакса 20 М на Хроматоне N-AW-DMCS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 170 °С в течение 10—12 ч.

8.2. Приготовление рабочих растворов для градуировки прибора

8.2.1. Приготовление рабочих растворов диэтилового эфира

Для приготовления рабочих стандартных растворов диэтилового эфира с объемной долей 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 % об. в четыре мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят 30—40 $см^3$ этилового спирта ректификованного, помещают 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 $см^3$ диэтилового эфира, перемешивают, добавляют спирт до метки. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

8.2.2. Приготовление рабочих растворов кротонового альдегида

Для приготовления рабочих стандартных растворов кротонового альдегида с объемной долей 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и 0,2 % об. в пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ вносят 30—40 $см^3$ этилового спирта ректификованного, помещают 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и 0,2 $см^3$ кротонового альдегида, перемешивают, добавляют спирт до метки. Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

8.2.3. Приготовление рабочих растворов уксусного альдегида

Для приготовления рабочих стандартных растворов уксусного альдегида с объемной долей 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 % об. в четыре мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят 30—40 $см^3$ этилового спирта ректификованного, помещают 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 $см^3$ уксусного альдегида, перемешивают, добавляют спирт до метки. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

8.3. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 5964.

8.4. Установление и контроль градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 0,5 $мм^3$ рабочих стандартных растворов веществ по диапазону концентраций.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации.

Строят градуировочные графики зависимости высоты хроматографических пиков от содержания диэтилового эфира, кротонового или уксусного альдегидов в растворе, % об.

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

8.5. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый «Цвет-570» с пламенно-ионизационным детектором.

Неподвижная фаза – 5 % Карбовакса 20 М на Хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра:	128×10^9 Ом (при определении объемной доли кротонового и уксусного альдегидов); 256×10^8 Ом (при определении объемной доли диэтилового эфира).
Скорость движения ленты самописца	720 мм/ч.
Температура термостата колонки	60 °С;
детектора	150 °С;
испарителя	100 °С.
Скорость газа-носителя (азота)	(30 ± 2) $см^3$/мин;
водорода	(20 ± 1) $см^3$/мин;
воздуха	200 $см^3$/мин.
Объем вводимой пробы	0,5 $мм^3$.
Абсолютное время удерживания:	
диэтилового эфира	(26 ± 1) с;
уксусного альдегида	(32 ± 2) с;
кротонового альдегида	(118 ± 2) с.
Линейный диапазон детектирования:	
диэтилового эфира	0,1—1,0 % об.;
уксусного альдегида	0,05—0,50 % об.;
кротонового альдегида	0,05—0,20 % об.

9. Выполнение измерений

Пробу анализируемого раствора в количестве 0,5 мм^3 вводят в колонку при помощи микрошприца через головку испарителя, прокалывая резиновую мембрану. Иглу вводят на полную длину и быстро впрыскивают пробу.

Среднюю высоту пика вычисляют по результатам двух последовательных вводов пробы.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартные растворы с концентрацией 1,0 % об. диэтилового эфира, 0,5 % об. уксусного и 0,2 % об. кротонового альдегидов разбавляют этанолом.

10. Обработка и оформление результатов измерений

Объемную долю диэтилового эфира, уксусного и кротонового альдегидов в пробе (% об.) определяют по градуировочному графику, построенному методом абсолютной калибровки.

За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое ($C_{ср}$) результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать ± 12 %.

Указывается значение погрешности результата Δ (% об.):

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

δ – граница допускаемой погрешности измерения объемной доли вещества (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 диэтилового эфира с объемной долей 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 % об.; кротонового альдегида с объемной долей 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и

0,2 % об.; уксусного альдегида с объемной долей 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 % об. Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п. 8.2, определении содержания веществ 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 вещества, % об.;

X_m – содержание вещества 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 вещества, % об.;

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

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений, равный 12 %.

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