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 трет-бутилового и изопропилового спиртов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1490—03

1. Введение

Настоящий документ устанавливает газохроматографический метод определения объемной доли трет-бутилового и изопропилового спиртов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазонах 0,10—0,75 % об. и 5—15 % об., соответственно.

трет-Бутиловый спирт – трет-бутанол; 2-метилпропан-2-ол.

$C_4H_{10}O$ М. м. 74,12

Бесцветная жидкость (при температуре выше температуры плавления) или бесцветное кристаллическое вещество; температура плавления – 25,5 °С; температура кипения – 82,8 °С; плотность – 0,7858.

Изопропиловый спирт – пропан-2-ол.

C_3H_8O М. м. 60,1

Бесцветная жидкость; температура плавления – минус 89,5 °С; температура кипения – 82,4 °С; плотность – 0,7851.

2. Характеристика погрешности измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ± 11 %, при доверительной вероятности 0,95.

3. Метод измерений

Метод основан на измерении концентрации вещества с помощью газовой хроматографии с использованием детектора ионизации в пламени.

Нижние пределы измерения в пробе: трет-бутилового спирта – 0,1 % об.; изопропилового спирта – 5,0 % об.

Измерению не мешают битрекс, диэтилфталат, гликоли, н-пропиловый, бутиловый и изобутиловый спирты, ацетон, метанол, октаацетат сахарозы, этилацетат.

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 $0,8 \cdot 10^{-11}$ г/см^3	
Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности, например, ВЛР-200	ГОСТ 24104
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 см^3	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2-го класса точности, вместимостью 15,0 см^3	ГОСТ 29169
Микрошприц МШ-1	ГОСТ 8043
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Реактивы

Пропанол-2 (изопропиловый спирт), хч д/хромат.	ТУ 6-09-4522-77
трет-Бутанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4297-76
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 1 м, внутренним диаметром 3 мм
Насос водоструйный стеклянный ГОСТ 25336
Полисорб-1 (0,25—0,50 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 (Полисорб-1) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 150 °С в течение 4—5 ч.

8.2. Приготовление рабочих растворов для градуировки прибора

8.2.1. Приготовление рабочих растворов трет-бутилового спирта

Для приготовления рабочих стандартных растворов трет-бутилового спирта с объемной долей 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75 % об. в пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ вносят 30—40 $см^3$ этилового спирта ректификованного, помещают 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75 $см^3$ трет-бутанола, перемешивают, добавляют спирт этиловый ректификованный до метки, вновь перемешивают.

Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

8.2.2. Приготовление рабочих растворов изопропилового спирта

Для приготовления рабочих стандартных растворов изопропилового спирта с объемной долей 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 % об. в четыре мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят 30—40 $см^3$ этилового спирта ректификованного, помещают 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 $см^3$ изопропилового спирта, перемешивают, добавляют спирт этиловый ректификованный до метки, вновь перемешивают.

Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

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 трет-бутилового или изопропилового спиртов в растворе, % об.

Каждый 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.

8.5. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

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

Неподвижная фаза – Полисорб-1 (0,25—0,50 мм).

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

8.5.1. Определение объемной доли трет-бутилового спирта

Рабочая шкала электрометра	128×10^9 Ом.
Скорость движения ленты самописца	600 мм/ч.
Температура термостата колонки	145 °С;
детектора	200 °С;
испарителя	170 °С.
Скорость газа-носителя (азота)	(30 ± 2) $см^3$/мин;
водорода	(22 ± 2) $см^3$/мин;
воздуха	200 $см^3$/мин.
Объем вводимой пробы	0,5 $мм^3$.
Абсолютное время удерживания	(83 ± 2) с.
Линейный диапазон детектирования	0,10—0,75 % об.

8.5.2. Определение объемной доли изопропилового спирта

Рабочая шкала электрометра	256×10^9 Ом.
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч.
Температура термостата колонки	100 °С;
детектора	200 °С;
испарителя	170 °С.
Скорость газа-носителя (азота)	(30 ± 2) $см^3$/мин;
водорода	(25 ± 2) $см^3$/мин;
воздуха	200 $см^3$/мин.
Объем вводимой пробы	0,5 $мм^3$.
Абсолютное время удерживания	(73 ± 2) с.
Линейный диапазон детектирования	5—15 % об.

9. Выполнение измерений

Пробу анализируемого вещества 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 0,75 % об. трет-бутилового спирта и 15 % об. изопропилового спирта, разбавляют этанолом.

10. Обработка и оформление результатов измерений

Объемную долю трет-бутилового и изопропилового спиртов в пробе (% об.) определяют по соответствующему 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 ± 10 %.

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 трет-бутилового спирта с объемной долей 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75 % об.; изопропилового спирта с объемной долей 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 % об.

Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п. 8.2, определении содержания вещества 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 11 %;

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 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