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 массовой доли битрекса (денатоний бензоата) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методами спектрофотометрии и тонкослойной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1489—03

1. Введение

Настоящий документ устанавливает метод спектрофотометрии (СФ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) для определения массовой концентрации битрекса (денатоний бензоата) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазонах соответственно 0,00025 % масс.– 0,00125 % масс. и 0,00025 % масс.– 0,0025 % масс.

Денатоний бензоат – Битрекс.

Химическое наименование: N-[2-((2,6-Диметилфенил)амино)-2-оксоэтил]-N,N-диэтилбензолметанаммонийбензоат.

$C_{28}H_{34}N_2O_3$ М. м. 446,59

2. Характеристика погрешности измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ± 15 % (спектрофотометрический метод) и ± 20 % (метод ТСХ), при доверительной вероятности 0,95.

3. Метод измерений

Спектрофотометрический метод основан на образовании извлекаемых бензолом окрашенных в желтый цвет продуктов реакции битрекса с бромфеноловым синим в кислой среде.

Определению не мешают диэтилфталат, алифатические спирты.

Определению мешают четвертичные соли аммония, алкалоиды, окрашенные вещества.

Нижний предел измерения в анализируемой пробе 0,0001 % масс.

Метод тонкослойной хроматографии основан на разделении веществ в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации битрекса модифицированным реактивом Драгендорфа.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 5 мкг.

Измерению не мешают диэтиловый эфир, уксусный и кротоновый альдегиды, ацетон, алифатические спирты, диэтилфталат.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр СФ-46 или аналогичный	
Весы аналитические лабораторные (ВЛР-200, ВЛА-200)	ГОСТ 24104
Колбы мерные, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки, вместимостью 0,1; 1; 2; 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 20292
Цилиндры мерные, вместимостью 10 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

4.2. Реактивы

Аммиак водный, 25 %-ный раствор	ГОСТ 3760
Барий двухлористый, хч, 20 %-ный водный раствор	ГОСТ 4108
Бензол, хч	ГОСТ 5955
Битрекс (денатоний бензоат), 1 %-ный раствор в этиловом спирте	Фармакопейная статья
Бромфеноловый синий, водорастворимый ВТУ-МХП-53	
Висмут (III) азотно-кислый, чда	ГОСТ 4110
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Натр едкий, 0,01 н водный раствор	ГОСТ 4238
Калий йодистый, хч, 40 %-ный водный раствор	ГОСТ 4232
Кислота ортофосфорная, 80 %-ная, хч	ГОСТ 6552
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 61
Пропанол-1, хч	ТУ 6-09-4344—77
Соляная кислота, хч, 4 н водный раствор	ГОСТ 3118
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 5962

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Бюксы	ГОСТ 25336
Делительные воронки, вместимостью 150 см^3	ГОСТ 25336
Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм	
Масляная баня с контактным термометром	
Пластинки «Силуфол УФ-254» размером 20 × 20 см (Хемапол, Чехия)	
Пробирки колориметрические, плоскодонные из бесцветного стекла, высота 120 мм, внутренний диаметр 15 мм	ГОСТ 9737
Пробирки центрифужные, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Камера хроматографическая	ГОСТ 25336
Пульверизатор	ГОСТ 25336
Колба плоскодонная на шлифе, вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737
Фарфоровые чашки	ГОСТ 9147

Допускается применение другого оборудования и хроматографических пластинок с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающих аналогичное разделение.

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. Метод спектрофотометрии

8.1.1. Приготовление 0,04 %-ного раствора бромфенолого синего

Раствор индикатора готовят в день проведения анализа. Навеску красителя массой 40 мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, вносят 1 $см^3$ 0,01 н раствора едкого натра, доводят объем до метки водой.

8.1.2. Приготовление рабочих стандартных растворов для градуировки прибора

Рабочие стандартные растворы битрекса с массовыми концентрациями 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 и 0,0005 % масс. готовят из основного стандартного 1 %-ного раствора битрекса соответствующим разбавлением водой.

8.1.3. Установление градуировочной характеристики

В пять делительных воронок вносят по 50 $см^3$ каждого из стандартных растворов битрекса с массовыми концентрациями 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 и 0,0005 %, добавляют 0,5 $см^3$ 4 н раствора соляной кислоты, 2 $см^3$ 0,04 %-ного раствора бромфенолого синего и 10 $см^3$ бензола.

Реакционную смесь в воронке встряхивают 2 мин, дают расслоиться (20—30 с), затем снова энергично встряхивают и выдерживают несколько минут до полного разделения смеси. Верхний бензольный слой переносят в колориметрическую пробирку и фотометрируют в кювете толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 410 нм относительно контрольной пробы, которую готовят одновременно и аналогично стандартным пробам, используя вместо стандартного раствора 50 $см^3$ дистиллированной воды.

Строят градуировочный график № 1 зависимости оптической плотности (ед. ОП) от концентрации битрекса в растворе (% масс.).

8.2. Метод ТСХ

8.2.1. Приготовление проявляющего реактива

Основной раствор. Навеску нитрата висмута массой 0,17 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 22 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, добавляют 10 $см^3$ 40 %-ного раствора йодистого калия, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой. Раствор при хранении в холодильнике пригоден к употреблению в течение 2 недель.

Рабочий раствор. К 10 $см^3$ основного раствора прибавляют 1 $см^3$ 80 %-ной ортофосфорной кислоты, 10 $см^3$ этилового спирта и 5 $см^3$ 20 %-ного двухлористого бария.

Раствор готовят перед употреблением.

8.2.2. Приготовление подвижной фазы для ТСХ

В колбу вместимостью 150 $см^3$ вносят 37 $см^3$ 25 %-ного раствора аммиака и 84 $см^3$ н-пропанола, перемешивают. Смесь наливают в хроматографическую камеру слоем не более 6—8 мм за 30 мин до начала хроматографирования.

8.2.3. Приготовление рабочих стандартных растворов битрекса

Рабочие стандартные растворы битрекса с массовыми концентрациями 0,00125; 0,0025; 0,005; 0,0075 и 0,0125 % масс. готовят из основного стандартного 1 %-ного раствора битрекса соответствующим разбавлением этиловым спиртом.

8.3. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 5964—93.

9. Выполнение измерений

9.1. Метод спектрофотометрии

Пробу анализируемого спирта массой 20 г* помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на масляной бане при температуре не выше 105 °С почти досуха. Остаток растворяют в 50 $см^3$ воды, переносят в делительную воронку и анализируют по п. 8.1.3.

Концентрацию битрекса в растворе определяют по градуировочному графику № 1.

---

* Масса спирта, взятого для анализа, может быть увеличена или уменьшена, если полученные величины оптической плотности выходят за пределы градуировочного графика.

9.2. Метод ТСХ

Пробу анализируемого спирта массой 2,0 г, взвешенную в бюксе, помещают в центрифужную пробирку, отдувают потоком теплого воздуха до объема около 0,5 $см^3$ и количественно наносят на хроматографическую пластинку «Силуфол». Рядом наносят по 0,5 $см^3$ стандартных растворов битрекса с концентрацией 0,00125; 0,0025; 0,005; 0,0075 и 0,0125 % масс. Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую смесь н-пропанол–25 %-ный аммиак (84 : 37, по объему). После развития хроматограммы пластинку вынимают из камеры, оставляют под тягой до испарения растворителей, затем обрабатывают из пульверизатора проявляющим реактивом. Битрекс проявляется на пластинке в виде оранжевых пятен на светло-желтом фоне, темнеющем до глубокого коричневого в течение 10—15 мин, что обусловлено присутствием крахмала в закрепленном слое силикагеля пластинок «Силуфол». $Rf = 0,68 \pm 0,05$.

Содержание битрекса в пятне определяют визуально сравнением площади интенсивности пятен анализируемого раствора и стандартов или рассчитывая площадь пятен с использованием миллиметровой бумаги.

Допустимо построение градуировочной характеристики зависимости площади пятна (в $мм^2$) от содержания битрекса в анализируемом растворе (в % масс.)

10. Обработка и оформление результатов измерений

10.1. Метод спектрофотометрии

Массовую концентрацию битрекса в пробе (% масс.) определяют методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = X \cdot K, \text{ где}$$

C – концентрация битрекса в растворе, % масс.;

X – концентрация битрекса в растворе, найденная по градуировочному графику, % масс.;

K – коэффициент, равный отношению массы, добавленной к сухому остатку воды, к массе взятого для анализа спирта ($K = 2,5$).

10.2. Метод ТСХ

Массовую концентрацию битрекса в пробе (% масс.) оценивают путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен анализируемой пробы и серии стандартов и рассчитывают по формуле:

$$C = X \cdot K, \text{ где}$$

C – концентрация битрекса в анализируемом растворе, % масс.;

X – концентрация битрекса в стандартном растворе, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому, % масс.;

K – коэффициент концентрирования пробы ($K = 0,2$).

За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое ($C_{ср}$) результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать ± 20 %.

Указывается значение погрешности результата Δ (% масс.):

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

δ – граница допускаемой погрешности измерения массовой концентрации битрекса (п. 2), %.

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 битрекса с массовыми концентрациями 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 и 0,0005 % масс. (метод спектрофотометрии) или 0,00125; 0,0025; 0,005; 0,0075 и 0,0125 % масс. (метод ТСХ). Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п.п. 8.1.2 или 8.2.3, определении содержания битрекса в образцах по п.п. 9.1 или 9.2.

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 % (метод спектрофотометрии) или 20 % (метод ТСХ);

X – результат определения концентрации битрекса, % масс.;

X_m – содержание битрекса в контрольном растворе, % масс.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выяс-

няют 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 определений 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 параллельных определений концентрации битрекса, % масс.;

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

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений, равный 20 % .

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).

gost.e-ecolog.ru