

**МЕТАНОЛ-ЯД ТЕХНИЧЕСКИЙ**Газохроматографические методы определения  
этилового спирта**ГОСТ**  
25742.4—83Methanol poison, technical.  
Gas chromatographic method of ethyl  
alcohol determination

(СТ СЭВ 2969—81)

ОКСТУ 2409

Дата введения **01.07.83**

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографические методы определения этилового спирта в техническом метаноле-яде. Стандарт в части разд. 1 полностью соответствует СТ СЭВ 2969—81

**1. МЕТОД ВНУТРЕННЕГО ЭТАЛОНА****1.1. Приборы, посуда и реактивы**

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка газохроматографическая из высоколегированной стали

длиной 6 м и внутренним диаметром 2—3 мм.

Микрошприцы вместимостью 0,01 и 0,1 см<sup>3</sup>.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности

по ГОСТ 24104—88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Пипетка градуированная вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

Стакан ВН-800 по ГОСТ 19908—80.

Баня водяная.

Шкаф сушильный вакуумный, обеспечивающий температуру

нагрева до 100°C.

Колбы 2—25—2, 2—100—2 по ГОСТ 1770—74.

Носитель твердый — хромсорб Р-АВ, размером частиц

0,147—0,175 мм.

Фаза неподвижная — сорбит, чистый.

Водород технический по ГОСТ 3022—80, марка А.

Воздух сжатый для питания приборов.

Газ-носитель — азот по ГОСТ 9293—74, сорт 1, или гелий чистотой не менее 99,7 % (по объему).

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77, х. ч. и очищенный с массовой долей этилового спирта не более 0,001 %, готовят по п. 1.2.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, раствор в метаноле и водный раствор с массовой долей этилового спирта 0,001 %, готовят по п. 1.2.2.

Спирт изопропиловый (внутренний эталон) по ГОСТ 9805—84 абсолютный.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Допускается применение импортной аппаратуры и лабораторной посуды по классу точности и реактивов по качеству не ниже отечественных.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 1.2. Подготовка к анализу

### 1.2.1. Приготовление очищенного метанола

Химически чистый метанол отгоняют на ректификационной колонке эффективностью около 30 теоретических тарелок с флегмовым числом не менее 30.

Чистоту очищенного метанола проверяют хроматографически, сравнивая площади пиков этилового спирта, полученные при хроматографировании в одинаковых условиях одинаковых проб очищенного метанола и водного раствора этилового спирта.

Высота пика этилового спирта на хроматограмме метанола не должна превышать высоту пика этилового спирта на хроматограмме его водного раствора.

### 1.2.2. Приготовление растворов этилового спирта

Раствор этилового спирта в метаноле готовят следующим образом: во взвешенную мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> очищенного метанола и взвешивают, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> этилового спирта и снова взвешивают, доводят объем очищенным метанолом до метки и тщательно перемешивают.

Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Водный раствор этилового спирта готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют микрошприцем 0,001 см<sup>3</sup> этилового спирта, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают.

### 1.2.3. Приготовление раствора внутреннего эталона

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, предварительно взвешенную, помещают 1 см<sup>3</sup> изопропилового спирта и взвешивают (результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью

до четвертого десятичного знака). Объем доводят очищенным метанолом до метки и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор внутреннего эталона хранят в герметичной посуде, позволяющей отбирать раствор с помощью шприца.

#### 1.2.4. Подготовка насадки

33 г сорбита взвешивают, помещают в стакан, добавляют 300 см<sup>3</sup> химически чистого метанола и нагревают на водяной бане под тягой до полного растворения сорбита. Затем добавляют 67 г твердого носителя и продолжают нагревать смесь при постоянном перемешивании до полного испарения метанола. Насадку сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50—60 °С в течение 5 ч. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

Высушенной насадкой заполняют колонку при легком постукивании, колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем в течение 2 ч при 120 °С.

#### 1.2.5. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки, °С	100±5
Температура испарителя, °С	250—270
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30±5
Объем вводимой пробы, см <sup>3</sup>	0,002 0,005
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	300.

Подбирают масштаб шкалы и объем пробы так, чтобы при указанном режиме высота пика этилового спирта при массовой доле его 0,001 % была не менее 10 мм.

#### 1.2.2—1.2.5. (Измененная редакция, Изм. № 1).

#### 1.2.6. Градуировка прибора

Для градуировки прибора готовят искусственные смеси. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25 см<sup>3</sup> каждая вносят по 20 см<sup>3</sup> очищенного метанола и по 0,1 см<sup>3</sup> раствора внутреннего эталона. Затем добавляют соответственно 0; 0,05; 0,10; 0,20 и 0,50 см<sup>3</sup> раствора этилового спирта в метаноле, доводят объемы до метки очищенным метанолом и тщательно перемешивают.

Массовую долю этилового спирта в каждой искусственной смеси (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot a \cdot V \cdot 100}{100 \cdot 100 \cdot \rho^{20} \cdot 25}$$

где  $m$  — масса навески этилового спирта, взятая для приготовления раствора этилового спирта в метаноле, г;

$a$  — массовая доля основного вещества в этиловом спирте, определенная по ГОСТ 18300—87, %;

$V$  — объем раствора этилового спирта в метаноле, взятый для приготовления искусственной смеси, см<sup>3</sup>;

$\rho^{20}$  — плотность очищенного метанола, используемого для приготовления искусственной смеси, г/см<sup>3</sup>;

100 — объем раствора этилового спирта в метаноле, приготовленный по п. 1.2.2, см<sup>3</sup>;

25 — объем искусственной смеси, см<sup>3</sup>.

Массовую долю изопропилового спирта в каждой искусственной смеси ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0,1 \cdot 100}{100 \cdot \rho^{20} \cdot 25}$$

где  $m_1$  — масса навески изопропилового спирта, взятая для приготовления раствора внутреннего эталона, г;

0,1 — объем раствора внутреннего эталона, взятый для приготовления искусственной смеси, см<sup>3</sup>;

$\rho^{20}$  — плотность очищенного метанола, используемого для приготовления искусственной смеси, г/см<sup>3</sup>;

100 — объем раствора внутреннего эталона, приготовленный по п. 1.2.3, см<sup>3</sup>;

25 — объем искусственной смеси, см<sup>3</sup>.

При режиме, указанном в п. 1.2.5, снимают хроматограммы всех искусственных смесей и вычисляют площади пиков этилового и изопропилового спиртов, как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты, или с помощью электронного интегратора.

Для каждой искусственной смеси, приготовленной с добавлением раствора этилового спирта в метаноле, вычисляют поправочный коэффициент ( $K_i$ ) по формуле

$$K_i = \frac{X \cdot S_1}{X_1(S - S_2)}$$

где  $X$  — массовая доля этилового спирта в данной искусственной смеси, %;

$X_1$  — массовая доля изопропилового спирта в данной искусственной смеси, %;

$S$  — площадь пика этилового спирта на хроматограмме данной искусственной смеси, мм<sup>2</sup>;

$S_1$  — площадь пика изопропилового спирта на хроматограмме данной искусственной смеси, мм<sup>2</sup>;

$S_2$  — площадь пика этилового спирта на хроматограмме искусственной смеси, приготовленной без добавления раствора этилового спирта в метаноле, мм<sup>2</sup>.

Для проверки определения поправочных коэффициентов строят график, откладывая по оси ординат значения  $\frac{S_1}{S-S_2}$ , а по оси абсцисс — массовую долю этилового спирта  $X$  в искусственных смесях. График должен иметь вид прямой, проходящей через начало координат.

Градуировочный коэффициент  $K$  вычисляют, как среднее арифметическое значение поправочных коэффициентов всех искусственных смесей.

### 1.3. Проведение анализа

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте определяют методом внутреннего эталона.

Для этого 20 см<sup>3</sup> анализируемого метанола и 0,1 см<sup>3</sup> раствора внутреннего эталона вносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, объем доводят до метки анализируемым метанолом и тщательно перемешивают.

Хроматограмму снимают при режиме, указанном в п. 1.2.5.

Типовая хроматограмма метанола приведена на черт. 1.

### 1.4. Обработка результатов

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{K \cdot X_n \cdot S_2}{S_n}$$

где  $K$  — градуировочный коэффициент;

$X_n$  — массовая доля изопропилового спирта в смеси анализируемого продукта и раствора внутреннего эталона, %, вычисленная по п. 1.2.6;

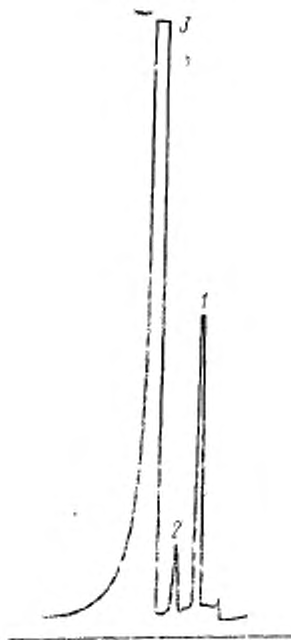
$S_2$  — площадь пика этилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм<sup>2</sup>;

$S_n$  — площадь пика изопропилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм<sup>2</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 10 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа  $\pm 10\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

(Измененная редакция, Изм. № 1).



1—изопропиловый спирт; 2—этиловый спирт; 3—метанол

Черт. 1

## 2. МЕТОД ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ

### 2.1. Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени.

Колонка газохроматографическая из высоколегированной стали длиной 2,5—3,5 м, внутренним диаметром 4 мм.

Микрошприц вместимостью 0,01 см<sup>3</sup>.

Лула измерительная по ГОСТ 25706—83.

Шкаф сушильный вакуумный, обеспечивающий температуру нагрева до 200 °С.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Колбы 2—25—2, 2—100—2 по ГОСТ 1770—74.

Пипетка градуированная вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

Колба 1—250 по ГОСТ 25336—82.

Водород технический по ГОСТ 3022—80, марка А.

Воздух сжатый для питания приборов.

Газ-носитель — азот по ГОСТ 9293—74, сорт 1.

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77, х. ч. и очищенный, с массовой долей этилового спирта не более 0,001 %, готовят по п. 1.2.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, раствор в метаноле, готовят по п. 1.2.2.

Фаза неподвижная — ксилит пищевой по ГОСТ 20710—75 и глицерин по ГОСТ 6259—75.

Носитель твердый — целит-545 или хромосорб W размером частиц 0,4—0,6 мм.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Допускается применение импортной аппаратуры и лабораторной посуды по классу точности и реактивов по качеству не ниже отечественных.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 2.2. Подготовка к анализу

### 2.2.1. Подготовка насадки

Твердый носитель предварительно прокаливают 2—3 ч при 600 °С, обрабатывают 8—9 ч смесью соляной и азотной кислот 1:2, промывают дистиллированной водой и сушат в вакуумном сушильном шкафу при 150 °С в течение 3—4 ч.

40 г подготовленного твердого носителя обрабатывают смесью, состоящей из 5 г ксилита, 5 г глицерина и 90 г химически чистого метанола, тщательно перемешивают в колбе с тубусом и сушат под вакуумом при комнатной температуре не менее 2 ч при встряхивании.

Высушенной насадкой заполняют колонку при легком постукивании, колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом в течение 3—5 сут при 70—80 °С (расход азота 0,3—0,5 дм<sup>3</sup>/ч).

Все взвешивания в граммах проводят с точностью до первого десятичного знака.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 2.2.2. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки, °С	70—80
Температура испарителя, °С	120—130
Расход азота, дм <sup>3</sup> /ч	0,9—1,5
Объем вводимой пробы, см <sup>3</sup>	0,003—0,006

## 2.2.3. Градуировка прибора

Для градуировки прибора готовят искусственную смесь с массовой долей этилового спирта 0,02 %. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят 20 см<sup>3</sup> очищенного метанола и добавляют 1,0 см<sup>3</sup> раствора этилового спирта в метаноле, объем доводят до метки очищенным метанолом и тщательно перемешивают.

При режиме, указанном в п. 2.2.2, снимают хроматограмму искусственной смеси и вычисляют площади пиков метанола и этилового спирта ( $S$ ) в квадратных миллиметрах по формуле

$$S = h \cdot b \cdot M,$$

где  $h$  — высота пика, мм;

$b$  — ширина пика, мм;

$M$  — масштаб записи сигнала пика.

Ширину пика определяют на половине его высоты с помощью лупы.

Допускается определять площади пиков с помощью электронного интегратора.

Градуировочный коэффициент ( $K_1$ ) вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{X \cdot S_1}{X_1 \cdot S},$$

где  $X$  — массовая доля этилового спирта в искусственной смеси, %;

$X_1$  — массовая доля метанола в искусственной смеси, %;

$S$  — площадь пика этилового спирта на хроматограмме искусственной смеси, мм<sup>2</sup>;

$S_1$  — площадь пика метанола на хроматограмме искусственной смеси, мм<sup>2</sup>.

За градуировочный коэффициент принимают среднее арифметическое пяти параллельных определений, допускаемое расхождение между наибольшим и наименьшим значением которых не должно превышать 10 % относительно максимальной величины.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

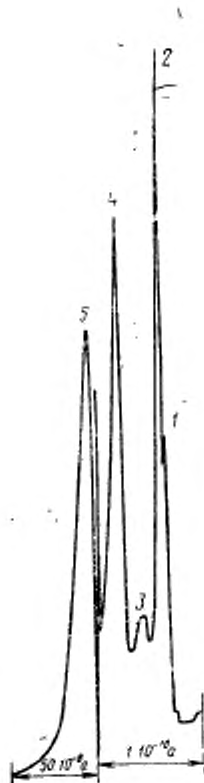
## 2.3. Проведение анализа

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте определяют методом внутренней нормализации.

Хроматограмму снимают при режиме, указанном в п. 2.2.2.

Типовая хроматограмма метанола приведена на черт. 2.





1—3—легкие примеси; 4—этиловый спирт; 5—метанол

Черт. 2

#### 2.4. Обработка результатов

Массовую долю этилового спирта в анализируемом продукте ( $X_3$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{K_1 \cdot S \cdot 100}{S_1 + K_1 \cdot S}$$

где  $K_1$  — градуировочный коэффициент;

$S$  — площадь пика этилового спирта на хроматограмме анализируемого продукта, мм<sup>2</sup>;

$S_1$  — площадь пика метанола на хроматограмме анализируемого продукта, мм<sup>2</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 10 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа  $\pm 10$  % при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.5. Допускается проводить анализ другими хроматографическими методами, обеспечивающими аналогичную точность определения.

2.6. При возникновении разногласий в оценке массовой доли этилового спирта в метаноле анализ проводят методом внутреннего эталона, указанным в разд. 1.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности

## РАЗРАБОТЧИКИ

И. А. Рыжак, канд. хим. наук; А. Б. Сухомлинов, канд. хим. наук; Н. С. Безгубенко; Л. Я. Ярповецкий; Г. Д. Позигун

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.04.83 № 1968

## 3. СТАНДАРТ СООТВЕТСТВУЕТ СТ СЭВ 2969—81

## 4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1770—74	1.1; 2.1
ГОСТ 3022—80	1.1; 2.1
ГОСТ 3118—77	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1
ГОСТ 6259—75	2.1
ГОСТ 6709—72	1.1; 2.1
ГОСТ 6995—77	1.1; 2.1
ГОСТ 9293—74	1.1; 2.1
ГОСТ 9805—84	1.1
ГОСТ 18300—87	1.1; 1.2.6; 2.1
ГОСТ 19908—80	1.1
ГОСТ 20710—75	2.1
ГОСТ 24104—88	1.1; 2.1
ГОСТ 25336—82	2.1
ГОСТ 25706—83	2.1

## 5. Ограничение срока действия снято по решению Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол 4—93)

## 6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1994 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июне 1989 г. (ИУС 10—89)