ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52473— 2005

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Правила приемки и методы анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2006

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая, дрожжевая и ликероводочная продукция»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2005 г. № 495-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

© СТАНДАРТИНФОРМ, 2006
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2008
Переиздание (по состоянию на июнь 2008 г.)

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 3
4 Правила приемки . . . 3
5 Методы отбора проб . . . 4
6 Методы анализа . . . 5
6.1 Определение полноты налива этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках . . . 5
6.2 Определение органолептических показателей . . . 5
6.3 Определение объемной доли этилового спирта . . . 5
6.4 Определение чистоты (кроме спирта этилового-сырца) . . . 5
6.5 Определение наличия фурфурола (кроме спирта этилового-сырца) . . . 6
6.6 Определение окисляемости (кроме спирта этилового-сырца) . . . 6
6.7 Определение массовой концентрации альдегидов . . . 7
6.8 Определение массовой концентрации сивушного масла . . . 9
6.9 Определение массовой концентрации свободных кислот (кроме спирта этилового-сырца) . . . 11
6.10 Определение массовой концентрации сложных эфиров . . . 12
6.11 Определение объемной доли метилового спирта . . . 15
6.12 Прецизионность . . . 18
7 Требования безопасности . . . 19
Приложение А (обязательное) Пример определения полноты налива спирта этилового питьевого 95 %-ного при различных температурах . . . 20
Приложение Б (справочное) Характеристики показателей точности и прецизионности методик анализа этилового ректификованного спирта . . . 21
Библиография . . . 23

Поправка к ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункты 6.6.1, 6.7.1, 6.9.1, 6.10.1, 6.11.1, 6.11.7.1	Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ±0,01 мг.	Весы лабораторные по ГОСТ 24104 любого типа, среднего класса точности, с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, с дискретностью 0,01 г.
Пункт 6.6.2. Второй абзац	массой (10,000±0,001) г хранят	массой (10,00±0,01) г выдерживают
Пункт 6.10.6. Второй абзац	массой (0,4800±0,0001) г	массой (0,48±0,01) г
Пункт 6.11.1. Девятнадцатый абзац	*с* 20 мг/100 см^3	20 г/100 см^3
Пункт 6.11.7.1. Десятый абзац	концентрации 20 мг/100 см^3	концентрации 10 г/100 см^3

(ИУС № 9 2008 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Правила приемки и методы анализа

Ethanol from food raw material. Acceptance rules and test methods

Дата введения — 2007—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на спирт этиловый-сырец, этиловый ректификованный и питьевой 95 %-ный спирт из пищевого сырья (далее — спирт) и устанавливает правила приемки, методы отбора проб и методы анализа:

- определение полноты налива (для этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках);
- определение органолептических показателей;
- определение объемной доли этилового спирта;
- определение чистоты (кроме спирта этилового-сырца);
- определение наличия фурфурола (кроме спирта этилового-сырца);
- определение окисляемости (кроме спирта этилового-сырца);
- определение массовой концентрации альдегидов;
- определение массовой концентрации сивушного масла;
- определение массовой концентрации свободных кислот (кроме спирта этилового-сырца);
- определение массовой концентрации сложных эфиров;
- определение объемной доли метилового спирта.

2 Нормативные ссылки*

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО МЭК 17025—2000 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 50779.10—2000 (ИСО 3534-1—93) Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения

ГОСТ Р 50779.42—99 (ИСО 8258—91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

Издание официальное

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 51710—2001 Спирт этиловый. Метод определения наличия фурфурола

ГОСТ Р 51074—2003 Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования

ГОСТ Р 51723—2001 Спирт этиловый питьевой 95 %-ный. Технические условия

ГОСТ Р 52193—2003 Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 52194—2003 Водки и водки особые. Изделия ликероводочные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ Р 52472—2005 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ Р 52522—2006 Спирт этиловый из пищевого сырья, водки и изделия ликероводочные. Методы органолептического анализа

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.044—89 (ИСО 4589—84) Система стандартов безопасности труда. Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

ГОСТ 12.4.121—83 Система стандартов безопасности труда. Противогазы промышленные фильтрующие. Технические условия

ГОСТ 12.4.122—83 Система стандартов безопасности труда. Коробки фильтрующе-поглощающие для промышленных противогазов. Технические условия

ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3639—79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта

ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4919.1—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 12738—77 Колбы стеклянные с градуированной горловиной. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14192—96 Маркировка грузов

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18481—81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 19433—88 Грузы опасные. Классификация и маркировка

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 22180—76 Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 22300—76 Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26319—88 Грузы опасные. Упаковка

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 28498—90 (ИСО 648—77) Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть I. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего

года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 50779.10, ГОСТ Р 52190, а также следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **спирт этиловый-сырец:** Продукт, получаемый из бражки путем перегонки на брагоректификационной установке, с объемной долей этилового спирта не менее 88,0 %.

4 Правила приемки

4.1 Спирт принимают партиями. Партией считают любой объем спирта, изготовленный одним изготовителем, одного наименования, одной даты розлива и оформленный одним удостоверением качества.

4.2 В удостоверении качества указывают:

- дату выдачи и номер удостоверения качества;
- наименование спирта и обозначение документа, в соответствии с которым он изготовлен;
- наименование использованного сырья;
- наименование и адрес изготовителя;
- объем отгружаемого спирта, дкл;
- результаты анализа:
  - по органолептическим показателям,
  - по физико-химическим показателям;
- номер цистерны, резервуара, бочки, канистры, бутыли, бидона;
- номер товаротранспортной накладной;
- номер и срок действия лицензии на право производства, хранения и поставки;
- дату розлива;
- информацию о сертификации;
- наименование и адрес получателя.

Удостоверение качества подписывают ответственные лица предприятия с указанием должности и заверяют оригинальной печатью.

4.3 При транспортировании спирта в цистернах каждую цистерну принимают за партию.

4.4 При приемке спирта проверку качества упаковки и правильности маркирования на соответствие требованиям ГОСТ 14192, ГОСТ 19433, ГОСТ 26319 и ГОСТ Р 51074 проводят по каждой цистерне, бочке, канистре и каждому бидону.

4.5 Качество спирта в бочках, бидонах, канистрах и бутылях определяют по всем органолептическим и физико-химическим показателям, отбирая от партии методом случайного отбора проб выборку в количестве 10 %, но не менее трех единиц в соответствии с таблицей 1.

4.6 Качество спирта в цистерне определяют по органолептическим и физико-химическим показателям по объединенной пробе.

4.7 При приемке спирта этилового питьевого 95 %-ного в бутылках проверку качества, упаковки и правильность маркирования на соответствие требованиям ГОСТ Р 51723 и ГОСТ Р 51074 проводят, отбирая выборку методом случайного отбора по таблице 1.

Таблица 1

В штуках

Количество бутылок спирта в партии	Объем выборки	Приемочное число	Браковочное число
До 500 включ.	8	1	2
От 501 до 1200 »	20	2	3
» 1201 » 10000 »	32	3	4
» 10001 » 35000 »	50	5	6
» 35001 » 50000 »	80	7	8
Св. 50000	125	10	11

4.8 Партию этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках принимают, если количество бутылок в выборке, имеющих дефекты, в том числе негерметичность укупоривания, деформацию, разрывы, перекосы, морщины этикеток, подтеки клея, следы выступления штемпельной краски на лицевой стороне этикетки, подтеки и разводы от нестойких красок, нечеткие рисунки, наличие на бутылках глубоких царапин, потертостей, придающих поверхности матовость, ржавчины и других загрязнений, меньше или равно приемочному числу, и бракуют, если оно больше или равно браковочному числу.

4.9 При получении неудовлетворительных результатов хотя бы по одному органолептическому, физико-химическому показателю или полноте налива проводят повторные анализы на удвоенной выборке спирта от той же партии.

При получении повторно неудовлетворительного результата по тому же органолептическому, физико-химическому показателю или полноте налива анализируемую партию спирта бракуют.

5 Методы отбора проб

5.1 Для определения органолептических и физико-химических показателей качества спирта в цистернах на соответствие требованиям ГОСТ Р 52193 или ГОСТ Р 51652 от каждой цистерны отбирают объединенную пробу, объем которой должен быть не менее 2,0 дм^3.

5.2 Для составления объединенной пробы от цистерны отбирают несколько раз пробоотборником из верхнего, среднего и нижнего слоев мгновенные пробы объемом не менее 0,2 дм^3 каждая. Мгновенные пробы помещают в чистую стеклянную емкость, ополоснутую тем же спиртом, и тщательно перемешивают.

5.3 Для составления объединенной пробы спирта из бочек, бидонов, канистр и бутылей от каждой единицы выборки отбирают мгновенную пробу из трех слоев с расчетом, чтобы общий объем объединенной пробы был не менее 2,0 дм^3. Мгновенные пробы помещают в чистую стеклянную емкость, ополоснутую тем же спиртом, и тщательно перемешивают.

5.4 Объединенную пробу, отобранную по 5.2 или 5.3, разливают в четыре чистые сухие бутылки вместимостью 0,5 дм^3 каждая, предварительно ополоснутые тем же спиртом, и закрывают плотно пригнанными с прокладкой из пергаментной бумаги корковыми или полиэтиленовыми пробками.

5.5 Составляют акт отбора проб в двух экземплярах, в котором указывают:

- наименование и адрес изготовителя;
- наименование спирта и состав исходного сырья;
- объем спирта в партии, от которой отобрана проба, дкл;
- номер железнодорожной цистерны или автоцистерны, из которой отобрана проба;
- номер удостоверения качества партии спирта и номер акта об отгрузке (при наличии);
- дату и место отбора пробы;
- должность, фамилии и подписи лиц, отобравших пробу.

5.6 Для проведения органолептического и физико-химического анализов используют две бутылки с объединенной пробой из четырех бутылок, полученных по 5.4, которые вместе с актом отбора направляют в лабораторию.

5.7 Две оставшиеся бутылки с объединенной пробой хранят в лаборатории в течение 2 мес в случае разногласий в оценке качества спирта.

5.8 Горловину каждой бутылки с объединенной пробой, отобранной для хранения, обертывают куском ткани или целлофана и обвязывают шпагатом, концы которого скрепляют пломбой или сургучной печатью на картонной или деревянной бирке с прошнурованной этикеткой, на которой указывают реквизиты в соответствии с 5.5.

5.9 Качество этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках определяют по органолептическим и физико-химическим показателям на соответствие требованиям ГОСТ Р 51723.

5.10 От партии этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках методом случайного отбора отбирают выборку в количестве:

- 20 бутылок — для определения полноты налива;
- четырех бутылок вместимостью 0,5 дм^3 — для определения органолептических и физико-химических показателей. При другой вместимости бутылок общий объем отобранного продукта должен составлять не менее 2 дм^3.

5.10.1 Составление объединенной пробы и акта отбора проб — в соответствии с 5.4—5.8. В акте отбора проб указывают количество и вместимость бутылок в партии, от которой отобрана проба.

6 Методы анализа

6.1 Определение полноты налива этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках

Метод основан на определении объема спирта в бутылках с применением мерной лабораторной посуды.

6.1.1 Аппаратура и посуда

Термометр жидкостный стеклянный с ценой деления 0,5 °С по ГОСТ 28498.

Секундомер.

Воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные с градуированной горловиной 4-1-250 ХСЗ; 6-500 ХСЗ по ГОСТ 12738.

Колбы мерные 1-250-2; 1-500-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 1-2-2-5 по ГОСТ 29227.

6.1.2 Проведение анализа

Спирт из каждой от 20 бутылок, отобранных для определения полноты налива, осторожно переливают по стенке в чистую, предварительно ополоснутую анализируемой водкой мерную колбу или мерную колбу с градуированной горловиной. После слива спирта и выдержки бутылки над воронкой мерной колбы в течение 30 с проверяют объем слитого спирта.

Недолив количественно определяют внесением дополнительного объема спирта в мерную колбу до метки пипеткой с ценой деления 0,05 $см^3$.

Перелив количественно определяют изъятием избыточного объема спирта из мерной колбы до метки пипеткой с ценой деления 0,05 $см^3$.

При проверке полноты налива уровень нижнего мениска спирта должен совпадать с меткой на колбе.

Расчет фактического объема этилового питьевого 95 %-ного спирта при температуре 20 °С проводят в соответствии с [1].

Пример определения полноты налива этилового питьевого 95 %-ного спирта в бутылках при различных температурах приведен в приложении А.

Результаты выражают в кубических сантиметрах с точностью до десятых долей.

6.2 Определение органолептических показателей

Определение органолептических показателей — по ГОСТ Р 52522.

6.3 Определение объемной доли этилового спирта

Определение объемной доли этилового спирта — по ГОСТ 3639 ареометром для спирта.

Допускается определять объемную долю спирта с применением автоматических электронных приборов, включенных в Государственный реестр средств измерений и приведенных в ГОСТ Р 52472 по 5.3.

6.4 Определение чистоты (кроме спирта этилового-сырца)

Метод основан на реакции окисления посторонних примесей в спирте концентрированной серной кислотой.

6.4.1 Аппаратура и реактивы

Плитка электрическая бытовая.

Секундомер.

Штатив для пробирок.

Колба 2-50-2 по ГОСТ 1770.

Пробирки вместимостью 25 $см^3$ с пришлифованными пробками.

Цилиндр 2-50 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-2-2-10 по ГОСТ 29227.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262, концентрированная.

6.4.2 Проведение анализа

10 $см^3$ анализируемого спирта помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и быстро в три-четыре приема при постоянном помешивании добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Полученную смесь тотчас же нагревают на электроплитке при постоянном вращении колбы до тех пор, пока не появятся пузырьки, выходящие на поверхность жидкости с образованием пены. Этот процесс должен длиться от 30 до 40 с с момента начала нагревания. Обогреваемая часть электроплитки должна быть около 3 $см^3$, остальная часть — покрыта асбестом.

Содержимое колбы охлаждают, переливают в пробирку с пришлифованной пробкой и сравнивают цвет смеси с цветом анализируемого спирта, а затем с цветом серной кислоты, которые помещены в аналогичные пробирки в равных количествах.

Результат анализа считают положительным, если цвет смеси совпадает с цветом анализируемого спирта и серной кислоты.

6.5 Определение наличия фурфурола (кроме спирта этилового-сырца)

Определение наличия фурфурола — по ГОСТ Р 51710.

6.6 Определение окисляемости (кроме спирта этилового-сырца)

Метод основан на визуальном сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора, полученной после реакции окисления посторонних органических примесей в спирте раствором марганцовокислого калия, со стандартным образцом — типовым реактивом.

6.6.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения 0 °С — 100 °С и ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С.

Пипетка 1-1-2-1 по ГОСТ 29227.

Цилиндры 2-50 или 4-50 по ГОСТ 1770 с пришлифованной пробкой.

Баня водяная.

Вода бидистиллированная.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, водный раствор массовой концентрации 0,02 г/100 см^3.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262, концентрированная.

Стандартные образцы (ОСО). Типовой реактив для определения окисляемости спирта по [2].

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

6.6.2 Подготовка к анализу*

Для окисления органических примесей в спирте применяют рабочий раствор марганцовокислого калия массовой концентрации 0,02 г/100 см^3, который готовят из основного раствора.

Основной раствор: навеску марганцовокислого калия массой (10,000 ± 0,001) г взвешивают на лабораторных весах высокого класса точности и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Затем приливают около 500 см^3 бидистиллированной воды или свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной воды и содержимое колбы помешивают до полного растворения навески. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой или свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой при температуре (20 ± 0,2) °С, перемешивают и хранят в темном месте в течение суток.

Рабочий раствор: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 основного раствора перманганата калия, доводят объем до метки при температуре (20 ± 0,02) °С бидистиллированной водой или свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой и перемешивают.

Перед использованием полученного рабочего раствора проводят проверку его массовой концентрации по раствору щавелевой кислоты молярной концентрации 0,01 моль/дм^3. Для этого к 10 см^3 раствора щавелевой кислоты приливают 5 см^3 раствора серной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:4, и 40—50 см^3 бидистиллированной воды или свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Полученный раствор подогревают до (60 ± 5) °С и титруют рабочим раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, не исчезающей при нагревании. На титрование должно быть израсходовано 15,8 см^3 рабочего раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 0,02 г/100 см^3. Если расход раствора марганцовокислого калия меньше или больше указанного объема, то массовую концентрацию рабочего раствора корректируют, добавляя необходимое количество основного раствора марганцовокислого калия или бидистиллированной воды, или свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной воды соответственно.

6.6.3 Проведение анализа

6.6.3.1 Анализ проводят в двух параллельных пробах. Анализируемый спирт наливают до метки в цилиндр вместимостью 50 см^3 с пришлифованной пробкой, предварительно ополоснутый этим же спиртом. Цилиндр со спиртом погружают в водяную баню с постоянно поддерживаемой температурой воды (20 ± 0,2) °С с таким расчетом, чтобы уровень воды превышал уровень спирта в цилиндре, и выдерживают не менее 10 мин, чтобы спирт принял температуру (20 ± 0,2) °С. Затем к спирту приливают 1 см^3 рабочего раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 0,02 г/100 см^3, закрывают цилиндр пришлифованной пробкой, содержимое перемешивают и включают секундомер.

Цилиндр снова погружают в водяную баню температурой (20 ± 0,2) °С и выдерживают до тех пор, пока красновато-фиолетовая окраска смеси, постепенно изменяясь, не достигнет окраски типового раствора. После этого цилиндр вынимают из водяной бани и визуально сравнивают окраску анализируемого спирта с окраской типового раствора, помещенного в цилиндр такого же размера и качества стекла.

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

Визуальное сравнение проводят путем просмотра толщи растворов сверху вниз при открытом цилиндре. Время совпадения окраски в минутах принимают за окончание реакции окисления.

6.6.4 Обработка результатов

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,5 мин.

6.7 Определение массовой концентрации альдегидов*

Газохроматографический метод определения массовой концентрации альдегидов — по ГОСТ Р 51698.

В процессе производства спирта (внутри предприятий) определение массовой концентрации альдегидов проводят фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже.

Метод основан на измерении интенсивности окраски анализируемого раствора, образующейся после реакции присутствующих в спирте альдегидов с резорцином в сильнокислой среде с применением фотоэлектроколориметра.

Массовую концентрацию альдегидов в спирте определяют по оптической плотности анализируемого раствора, окрашенного в светло-желтый цвет, которая пропорциональна массовой концентрации альдегидов.

Диапазон измерений — 2—10 мг/дм^3 безводного спирта.

6.7.1 Аппаратура, материалы, посуда, реактивы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Колориметр фотоэлектрический лабораторный (фотоэлектроколориметр).

Термометр жидкостный стеклянный с диапазоном измерения 0 °С — 100 °С и ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С по ГОСТ 28498.

Секундомер.

Штатив для пробирок.

Пробирки вместимостью 45 см^3 с пришлифованными пробками.

Стаканчик для взвешивания.

Колба 2-100-2, 2-200-2 или 2-250-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-1-2-5 и 1-1-2-10 по ГОСТ 29227.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262, концентрированная.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652, высшей очистки.

Резорцин фармакопейный с массовой долей основного вещества не менее 99,0 % [3] или импортный с аналогичными характеристиками.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Стандартные образцы (ОСО). Типовые реактивы массовой концентрации альдегидов 2, 4 и 10 мг в 1 дм^3 безводного спирта [2].

6.7.2 Подготовка к анализу

6.7.2.1 Приготовление раствора резорцина

Навеску резорцина массой (2,000 ± 0,005) г растворяют при помешивании в 50 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см^3, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой при (20 ± 0,2) °С и перемешивают. Раствор резорцина хранят в холодильнике не более 15 сут.

6.7.2.2 Построение градуировочного графика

Перед проведением анализа следует провести построение градуировочного графика зависимости оптической плотности от массовой концентрации альдегидов с использованием стандартных образцов — типовых реактивов, указанных в 6.7.1.

В три пробирки с пришлифованными пробками наливают по 10 см^3 концентрированной серной кислоты, затем приливают по 5 см^3 стандартного раствора с содержанием альдегидов 2, 4 и 10 мг/дм^3 безводного спирта (для анализа этилового спирта) с таким расчетом, чтобы не происходило смешения жидкостей, а образовывалось два слоя. Затем в каждую пробирку добавляют по 5 см^3 водного раствора резорцина массовой концентрации 2 г/100 см^3. Пробирки закрывают пробками, их содержимое энергично перемешивают и пробирки помещают в кипящую водяную баню на 5 мин. Затем пробирки погружают в проточную холодную воду или водяную баню со льдом для охлаждения реакционной смеси до температуры (20 ± 5) °С. Интенсивность образовавшейся желтой окраски содержимого каждой пробирки измеряют на фотоэлектроколориметре при светофильтре с длиной световой волны 400 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм в сравнении с дистиллированной водой.

Анализ каждого стандартного образца типового реактива проводят не менее трех раз и из полученных значений оптической плотности вычисляют среднеарифметическое значение.

---

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

По полученным после колориметрирования результатам строят градуировочный график зависимости оптической плотности анализируемого раствора от содержания альдегидов, откладывая на оси абсцисс массовую концентрацию альдегидов (мг/дм^3 безводного спирта), а на оси ординат — соответствующее значение оптической плотности.

Зависимость между оптической плотностью и массовой концентрацией альдегидов в анализируемых растворах на градуировочном графике должна быть прямолинейной.

При использовании новых партий реактивов или новой марки фотоэлектроколориметра градуировочный график строят заново.

6.7.3 Проведение анализа ректификованного спирта

6.7.3.1 Анализ проводят в двух параллельных пробах по 6.7.2.2 аналогично описанному при построении градуировочного графика, заменяя стандартные растворы анализируемым ректификованным спиртом.

6.7.3.2 Обработка результатов

Массовую концентрацию альдегидов в ректификованном спирте $C_{ал,\,р.с}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{ал,\,р.с} = AD - A_1, \qquad (1)$$

где A и A_1 — коэффициенты, определяемые экспериментально методом наименьших квадратов для каждой марки фотоэлектроколориметра и для каждой новой партии применяемых реактивов;

D — оптическая плотность.

6.7.4 Проведение анализа спирта этилового-сырца

6.7.4.1 Анализ проводят в двух параллельных пробах. Спирт этиловый-сырец разбавляют в 100 раз ректификованным спиртом высшей очистки. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 анализируемого спирта этилового-сырца, объем колбы доводят до метки ректификованным спиртом высшей очистки строго при температуре (20 ± 0,2) °С и перемешивают. Анализ проводят по 6.7.2.2.

6.7.4.2 Обработка результатов

Массовую концентрацию альдегидов в спирте этиловом-сырце $C_{ал,\,с.с}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{ал,\,с.с} = (AD - A_1)100 \qquad (2)$$

или по градуировочному графику по 6.7.2.2 с последующим умножением найденного значения на 100.

За окончательный результат анализа (с округлением до двух значащих цифр) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r, равного 0,8 мг/дм^3 при доверительной вероятности P = 0,95.

Если расхождение превышает указанное значение, то поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1), используя S_r вместо σ_r.

6.7.5 Характеристики показателей точности и прецизионности определения массовой концентрации альдегидов приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

В таблице Б.1 (приложение Б) представлены данные, полученные в результате проведения исследования в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.7.6 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности выполняют с использованием метода добавок раствора с аттестованным значением массовой концентрации альдегидов в анализируемую пробу. Добавка должна составлять от 50 % до 150 % массовой концентрации альдегидов в анализируемой пробе

$$C_д = (0{,}5 \div 1{,}5)C_1, \qquad (3)$$

где $C_д$ — аттестованное значение массовой концентрации альдегидов в добавке, мг/дм^3;

C_1 — экспериментально установленное значение массовой концентрации альдегидов в анализируемой пробе, мг/дм^3.

Одну пробу анализируют в соответствии с 6.7.2.2, используя вместо стандартного образца — типового реактора 5 см^3 анализируемого спирта. Во вторую пробу с анализируемым спиртом добавляют стандартный раствор с аттестованным содержанием альдегидов.

Анализ пробы с добавкой проводят в тех же условиях, что и анализ пробы со спиртом , учитывая проведенное разведение.

Результат анализа считается удовлетворительным, если соблюдается условие

$$|C_{1+д} - C_1 - C_а| \le 0{,}4, \quad (4)$$

где $C_{1+д}$ — значение массовой концентрации альдегидов в анализируемой пробе с добавкой, мг/дм^3;

C_1 — значение массовой концентрации альдегидов в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_а$ — аттестованное значение массовой концентрации альдегидов в добавке, мг/дм^3;

0,4 — норматив контроля точности, мг/дм^3.

Периодичность контроля — один раз в квартал.

6.7.7 Совместимость результатов анализа для двух лабораторий

Абсолютное расхождение результатов анализов, полученных в двух различных лабораториях (по двум параллельным определениям в каждой лаборатории), не должно превышать значение критической разности $CD_{0,95}$, равное 0,6 мг/дм^3.

Если в одной или двух лабораториях проводилось четыре параллельных определения, то значение $CD_{0,95}$ рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.2.2).

В случае превышения значения критической разности $CD_{0,95}$ противоречие между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

6.8 Определение массовой концентрации сивушного масла*

Газохроматографический метод определения массовой концентрации сивушного масла — по ГОСТ Р 51698.

В процессе производства спирта (внутри предприятия) определение массовой концентрации сивушного масла проводят фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже.

Метод основан на измерении интенсивности окраски анализируемого раствора после реакции присутствующего в спирте сивушного масла с салициловым альдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты с применением фотоэлектроколориметра.

Диапазон измерений — 2—15 мг/дм^3 безводного спирта.

6.8.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда*

Колориметр фотоэлектрический лабораторный (фотоэлектроколориметр).

Ареометр стеклянный для спирта по ГОСТ 18481.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С.

Цилиндры стеклянные 1-50/335 или 3-50/335 по ГОСТ 18481.

Колба 1-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-1-2-5 и 1-1-2-10 по ГОСТ 29227.

Секундомер.

Баня водяная.

Штатив для пробирок.

Пробирки вместимостью 45 см^3 с пришлифованными пробками.

Раствор спиртовой салицилового альдегида массовой концентрации 10 мг/100 см^3 [2].

Стандартные образцы (ОСО). Типовые реактивы массовой концентрации сивушного масла 2, 3, 4, 15 мг в 1 дм^3 безводного спирта по [2].

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262, концентрированная.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652, высшей очистки.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.8.2 Подготовка к анализу

6.8.2.1 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика зависимости оптической плотности от массовой концентрации сивушного масла используют стандартные образцы — типовые реактивы, указанные в 6.8.1.

В три пробирки с пришлифованными пробками наливают по 10 см^3 концентрированной серной кислоты, осторожно по стенке пробирки приливают поочередно по 5 см^3 растворов стандартных образцов с разным содержанием сивушного масла с таким расчетом, чтобы не происходило смешения жидкостей, а образовывалось два слоя. Затем в каждую пробирку приливают по 0,5 см^3 спиртового раствора салицилового альдегида, пробирки закрывают пробками, содержимое их энергично перемешивают и выдерживают в кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем пробирки погружают в проточную холодную воду (или водяную баню со льдом) для быстрого охлаждения реакционной смеси (не более 3—4 мин) до температуры (20 ± 5) °С.

Сразу же после охлаждения измеряют интенсивность образовавшейся окраски на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм при светофильтрах с длиной световой волны 540 нм в сравнении с дистиллированной водой.

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

Анализ каждого раствора проводят не менее трех раз и из полученных значений оптической плотности вычисляют среднеарифметическое значение.

По полученным значениям строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массовую концентрацию сивушного масла (мг/дм^3 безводного спирта), а на оси ординат соответствующие значения оптической плотности.

Зависимость между оптической плотностью и содержанием сивушного масла в анализируемых растворах должна быть прямолинейной.

6.8.3 Проведение анализа ректификованного спирта

6.8.3.1 Анализ проводят в двух параллельных пробах по 6.8.2.1, используя вместо стандартного образца —типового реактива 5 см^3 анализируемого ректификованного спирта.

К полученному значению оптической плотности следует внести поправку на присутствующие в спирте альдегиды, также вступающие в реакцию с салициловым альдегидом. Для этого из полученного после колориметрирования значения оптической плотности следует вычесть расчетное значение оптической плотности, соответствующее тому количеству альдегидов, которое определено в анализируемом спирте и рассчитано по формуле (1) или по градуировочному графику (6.7.2.2).

Эти значения оптических плотностей приведены в таблице 1.

Полученные после вычитания результаты используют для вычисления массовой концентрации сивушного масла по формуле (5).

6.8.3.2 Обработка результатов

Массовую концентрацию сивушного масла в ректификованном спирте $C_{\text{с.м, р.с}}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{\text{с.м, р.с}} = KD - K_1 \ , \qquad (5)$$

где K и K_1 — коэффициенты, определяемые экспериментально методом наименьших квадратов для каждой марки фотоэлектроколориметра и новой партии применяемых растворов;

D — оптическая плотность.

6.8.4 Проведение анализа спирта этилового-сырца

6.8.4.1 Перед анализом спирт этиловый-сырец разбавляют в 200 раз ректификованным спиртом высшей очистки или «Экстра». Для этого 1 см^3 спирта этилового-сырца помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и объем ее доводят до метки ректификованным спиртом высшей очистки или «Экстра» строго при температуре (20 ± 0,2) °С и тщательно перемешивают.

6.8.4.2 Анализ спирта этилового-сырца проводят в двух параллельных пробах по 6.8.3.

6.8.4.3 Обработка результатов

Массовую концентрацию сивушного масла в спирте этиловом-сырце $C_{\text{с.м, с.с}}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{\text{с.м, с.с}} = (KD - K_1)200 \qquad (6)$$

Таблица 1

Массовая концентрация альдегидов в спирте, в пересчете на уксусный альдегид, мг/дм^3 безводного спирта	Расчетная оптическая плотность по фотоэлектроколориметру
1,0	0,020
1,5	0,040
2,0	0,050
2,5	0,062
3,0	0,078
3,5	0,090
4,0	0,105
4,5	0,112
5,0	0,128
6,0	0,150
7,0	0,175
8,0	0,200
9,0	0,225
10,0	0,250
15,0	0,373

За окончательный результат анализа (с округлением до двух значащих цифр) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r, равного 0,4 мг/дм^3 при доверительной вероятности P = 0,95.

Если расхождение превышает указанное значение, то поступают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1), используя S_r вместо σ_r.

6.8.5 Характеристики точности и прецизионности определения массовой концентрации сивушных масел приведены в таблице Б.2 (приложение Б). В таблице Б.2 представлены данные, полученные в результате проведения исследования в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.8.6 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности выполняют с использованием метода добавок раствора ОСО с аттестованным значением массовой концентрации сивушного масла в анализируемую пробу. Добавка должна составлять от 50 % до 150 % массовой концентрации сивушного масла в реальной пробе.

$$C_д = (0,5 \div 1,5) C_2, \quad (7)$$

где $C_д$ — значение массовой концентрации сивушного масла в добавке, мг/дм^3;

C_2 — экспериментально установленное значение массовой концентрации сивушного масла в анализируемой пробе, мг/дм^3.

Одну пробу анализируют в соответствии с 6.8.2.1, используя вместо стандартного образца-типового реактива 5 см^3 анализируемого спирта. Во вторую пробу анализируемого спирта добавляют стандартный раствор с аттестованным содержанием сивушного масла.

Анализ пробы с добавкой проводят в тех же условиях, что и анализируемой пробы, учитывая проведенное разведение.

Результат анализа считается удовлетворительным, если соблюдается условие

$$|C_{2+д} - C_2 - C_a| \le 0,27, \quad (8)$$

где $C_{2+д}$ — значение массовой концентрации сивушного масла в анализируемой пробе с добавкой, мг/дм^3;

C_2 — значение массовой концентрации сивушного масла в анализируемой пробе, мг/дм^3;

C_a — аттестованное значение массовой концентрации сивушного масла в добавке, мг/дм^3;

0,27 — норматив контроля точности, мг/дм^3.

Периодичность контроля — один раз в квартал.

6.8.7 Совместимость результатов анализа для двух лабораторий

Абсолютное расхождение результатов анализов, полученных в двух различных лабораториях (по двум параллельным определениям в каждой лаборатории), не должно превышать критическую разность $CD_{0,95}$, равное 0,4 мг/дм^3.

Если в одной или двух лабораториях проводилось четыре параллельных определения, то значение $CD_{0,95}$ рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.2.2).

В случае превышения значения критической разности $CD_{0,95}$ противоречие между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

6.9 Определение массовой концентрации свободных кислот (кроме спирта этилового-сырца)

Метод основан на определении массовой концентрации свободных кислот, содержащихся в анализируемом спирте, вычисляемых по количеству раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование.

Диапазон измерений — 7—22 мг/дм^3 безводного спирта.

6.9.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда

Весы по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Секундомер.

Электроплитка по ГОСТ 14919 или газовая горелка.

Бюретка 1-1-2-2-0,01 по ГОСТ 29251.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 25336.

Колбы К-2-500-34 ТХС или П-2-500-34 по ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Трубка с натронной известью.

Холодильник ХШ-1-2-19/26 ХС по ГОСТ 25336, обратный.

Цилиндр 2-100 по ГОСТ 1770.

Бромтимоловый синий (индикатор) по [4]; 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 этилового ректификованного спирта с объемной долей 20 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации c (NaOH) = 0,05 моль/дм^3.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.9.2 Проведение анализа ректификованного спирта

Анализ проводят в двух параллельных пробах. 100 см^3 анализируемого спирта помещают в плоскодонную или круглодонную колбу вместимостью 500 см^3 с пришлифованным шариковым холодильником, приливают 100 см^3 дистиллированной воды и кипятят 10—15 мин. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с периодически обновляемой натронной известью. К содержимому колбы добавляют 10 капель раствора бромтимолового синего и титруют раствором гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 0,05 моль/ дм^3 до появления не исчезающей при взбалтывании голубой окраски в течение 1—2 мин.

6.9.3 Обработка результатов

Массовую концентрацию свободных кислот в ректификованном спирте $C_{\text{св.к, р.с}}$, в пересчете на уксусную кислоту, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{\text{св.к, р.с}} = V \cdot 3 \cdot 10 \cdot 100/C, \qquad (9)$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование 100 см^3 анализируемого спирта, см^3;

3 — масса уксусной кислоты, соответствующая 1 см^3 раствора гидроокиси натрия, мг;

10 — коэффициент пересчета на 1 дм^3 спирта;

100/C — коэффициент пересчета на безводный спирт;

C — объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %.

За окончательный результат анализа (с округлением до двух значащих цифр) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости, равного 0,7 мг/дм^3 при доверительной вероятности P = 0,95.

Если расхождение превышает предел повторяемости 0,7 мг/дм^3, то поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1).

6.9.4 Характеристики точности и прецизионности методики

В таблице Б.3 (приложение Б) представлены данные, полученные в результате проведения исследования в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.9.5 Совместимость результатов анализа для двух лабораторий

Абсолютное расхождение результатов анализов, полученных в двух различных лабораториях (по двум параллельным определениям в каждой лаборатории), не должно превышать значение критической разности $CD_{0,95}$, равное 2,0 мг/дм^3.

Если в одной или двух лабораториях проводилось четыре параллельных определения, то значение $CD_{0,95}$ рассчитывают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.2.2).

В случае превышения значения критической разности $CD_{0,95}$ противоречие между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

6.10 Определение массовой концентрации сложных эфиров*

Газохроматографический метод определения массовой концентрации сложных эфиров — по ГОСТ Р 51698.

В процессе производства спирта (внутри предприятий) определение массовой концентрации сложных эфиров проводят фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже.

Метод основан на измерении интенсивности окраски продуктов реакции железа (III) — хлорида с гидроксамовой кислотой, образующейся в результате взаимодействия сложных эфиров спирта с гидроксиламином в щелочной среде с применением фотоэлектроколориметра.

Диапазон измерений — 4—30 мг/дм^3 безводного спирта.

6.10.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Колориметр фотоэлектрический лабораторный (фотоэлектроколориметр).

---

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

Секундомер.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения 0 °С — 100 °С и ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С.

Воронка по ГОСТ 25336.

Пипетки 1-2-2-5, 1-2-2-10 и 1-2-2-25 по ГОСТ 29227.

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Колбы 1-500-2 и 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Колбы Кн-2-25-18ТХС и Кн-2-50-18ТХС по ГОСТ 25336.

Цилиндры 1-25, 1-250 и 1-500 по ГОСТ 1770.

Этиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор молярной концентрации c ($HONH_2 \cdot HCl$) = = 2 моль/дм^3.

Железо (III) хлорид 6-водное по ГОСТ 4147, раствор молярной концентрации c ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) = = 0,37 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации c (HCl) = 4 моль/дм^3.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации c (NaOH) = 3,5 моль/дм^3.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.10.2 Подготовка к анализу

6.10.2.1 Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида молярной концентрации c ($HONH_2 \cdot HCl$) = 2 моль/дм^3

Навеску гидроксиламина гидрохлорида массой (69,60 ± 0,01) г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 в 200 см^3 дистиллированной воды и доводят объем дистиллированной водой до метки при температуре (20 ± 0,2) ° С. Полученный раствор перемешивают и хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.10.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации c (HCl) = 4 моль/дм^3

500 см^3 дистиллированной воды вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, постепенно при постоянном перемешивании приливают 333 см^3 концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор перемешивают, охлаждают до температуры (20 ± 0,2) °С, доводят объем до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

6.10.2.3 Приготовление раствора железа (III) хлорида молярной концентрации c ($FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$) = 0,37 моль/дм^3

Навеску железа (III) хлорида 6-водного массой (50,00 ± 0,01) г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 в 400 см^3 дистиллированной воды, добавляют 12,5 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации c(HCl) = 4 моль/дм^3, перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Полученный раствор хранят в холодильнике не более 1 мес. При хранении раствора может образоваться осадок, который необходимо отфильтровать перед анализом.

6.10.2.4 Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 3,5 моль/дм^3

Навеску гидроокиси натрия массой (70,00 ± 0,01) г растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см^3, охлаждают до температуры 20 °С, доводят объем колбы дистиллированной водой до метки и снова перемешивают. Полученный раствор хранят не более 1 мес.

6.10.2.5 Приготовление раствора реакционной смеси

Перед проведением анализа готовят исходный раствор реакционной смеси, смешивая равные объемы раствора гидроксиламина гидрохлорида молярной концентрации c ($HONH_2 \cdot HCl$) = 2 моль/дм^3 и раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 3,5 моль/дм^3, учитывая, что на проведение анализа одного образца (одной пробы) анализируемого спирта расходуется 12 см^3 смеси. Полученную реакционную смесь перемешивают и используют для анализа в течение 6 ч с момента приготовления.

6.10.3 Проведение анализа ректификованного спирта

6.10.3.1 Для проведения анализа требуется приготовление испытуемых растворов А и Б.

В две конические колбы вместимостью 50 см^3 вносят по 6 см^3 реакционной смеси. Затем в одну из колб приливают 3 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 4 моль/дм^3 и перемешивают в течение 1 мин. Содержимое этой колбы — раствор Б. Содержимое второй колбы — раствор А.

В обе колбы приливают по 18 см^3 анализируемого этилового спирта и одновременно осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 2 мин.

Во вторую колбу с раствором А приливают 3 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 4 моль/дм^3 и также перемешивают в течение 1 мин.

Анализ проводят в двух параллельных пробах. В обе колбы добавляют по 3 см^3 раствора железа (III) хлорида 6-водного и одновременно перемешивают их содержимое вышеописанным способом в течение 1 мин.

Интенсивность образовавшейся окраски анализируемого раствора А измеряют в сравнении с раствором Б на фотоэлектроколориметре при светофильтре с длиной световой волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Полученное значение оптической плотности используют для вычисления массовой концентрации сложных эфиров в ректификованном спирте.

6.10.3.2 Обработка результатов

Массовую концентрацию сложных эфиров в ректификованном спирте $C_{эф,\ р.с}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{эф,\ р.с} = \frac{D \cdot 100}{0{,}0303C}, \qquad (10)$$

где D — среднеарифметическое значение оптической плотности для двух параллельных определений;

0,0303 — постоянный коэффициент, полученный экспериментально;

C — объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %.

6.10.4 Проведение анализа спирта этилового-сырца

6.10.4.1 Для проведения анализа требуется приготовление рабочих растворов А и Б.

В две конические колбы вместимостью 50 см^3 вносят по 2 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида молярной концентрации c ($HONH_2 \cdot HCl$) = 2 моль/дм^3, по 2 см^3 раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 3,5 моль/дм^3. Затем в одну из колб приливают 2 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации c (HCl) = 4 моль/дм^3 и перемешивают. Содержимое этой колбы является раствором Б. Содержимое второй колбы является раствором А.

Анализ проводят в двух параллельных пробах. В обе колбы приливают по 2 см^3 анализируемого спирта-сырца, обе колбы одновременно перемешивают и выдерживают при температуре (20 ± 0,2) °С 1,5—2,0 мин. Затем в колбу с раствором А приливают 2 см^3 соляной кислоты молярной концентрации c (HCL) = 4 моль/дм^3 и также перемешивают. В обе колбы прибавляют по 2 см^3 раствора железа (III) хлорида 6-водного молярной концентрации c ($FeCL_3 \cdot 6\,H_2O$) = 0,37 моль/дм^3 и одновременно перемешивают их содержимое в течение 1 мин.

Интенсивность образовавшейся окраски анализируемого раствора А измеряют в сравнении с раствором Б в течение 3—4 мин на фотоэлектроколориметре при светофильтре с длиной волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм.

6.10.4.2 Обработка результатов

Массовую концентрацию сложных эфиров спирта этилового-сырца $C_{эф,\ с.с}$, мг/дм^3 безводного спирта, вычисляют по формуле

$$C_{эф,\ с.с} = \frac{D \cdot 100}{0{,}00099C}, \qquad (11)$$

где D — среднеарифметическое значение оптической плотности для двух параллельных определений;

0,00099 — постоянный коэффициент, полученный экспериментально;

C — объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе спирта-сырца, %.

За окончательный результат анализа (с округлением до двух значащих цифр) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r, равного 2,8 S_r, где S_r — значение, рассчитанное по формуле, приведенной в таблице Б.4 (приложение Б) при доверительной вероятности P = 0,95.

Если расхождение превышает рассчитанное значение r, то поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1), используя расчетное значение S_r вместо σ_r.

6.10.5 Характеристики точности и прецизионности определения массовой концентрации сложных эфиров приведены в таблице Б.4 (приложение Б). В таблице Б.4 представлены данные, полученные в результате проведения исследования в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.10.6 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности проводят с использованием метода добавок. В качестве добавки применяют аттестованный (по процедуре приготовления) раствор с массовой концентрацией этилового эфира уксусной кислоты 1,0000 г в 1 дм^3 безводного спирта.

Для приготовления такого раствора навеску этилового эфира уксусной кислоты массой (0,4800 ± 0,0001) г переносят с помощью 96 %-ного этилового спирта в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Объем доводят этиловым спиртом до метки при температуре (20 ± 0,2) °С.

Отбирают две пробы анализируемого спирта. Одну пробу анализируют в точном соответствии с 6.10.3.1 и получают по 6.10.3.2 окончательный результат анализа анализируемой пробы спирта $C_{эф1}$ при двух параллельных определениях. Во вторую пробу добавляют известное количество этилового эфира уксусной кислоты (содержание эфиров с добавкой не должно превышать верхней границы диапазона измерений). Пробу с добавкой анализируют по 6.10.3.1 и получают по 6.10.3.2 окончательный результат анализа $C_{эф2}$ при двух параллельных определениях. Расхождение между разностью $C_{эф2} - C_{эф1}$ и величиной добавки $C_д$, мг/дм^3, не должно превышать предела $CD_{доб}$, вычисленного по формуле, приведенной в таблице Б.4 (приложение Б).

При смене реактивов проведение контроля точности результатов анализа обязательно.

При превышении указанного норматива анализ повторяют с использованием другой анализируемой пробы. При повторном несоответствии полученных результатов нормативному значению выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Периодичность контроля — один раз в квартал.

6.10.7 Совместимость результатов анализа для двух лабораторий

Абсолютное расхождение результатов анализов, полученных в двух различных лабораториях (по двум параллельным определениям в каждой лаборатории), не должно превышать значение критической разности $CD_{0,95}$, которое рассчитывают по соответствующей формуле ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.2.2).

В случае превышения значения критической разности $CD_{0,95}$ противоречие между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

6.11 Определение объемной доли метилового спирта*

Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта — по ГОСТ Р 51698.

В процессе производства спирта (внутри предприятий) определение объемной доли метилового спирта проводят фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже.

Метод основан на окислении метилового спирта в среде ортофосфорной кислоты марганцовокислым калием до формальдегида, который образует с динатриевой солью хромотроповой кислоты соединение сиреневой окраски, интенсивность которой измеряют на фотоэлектроколориметре.

Диапазон измерений — 0,0 % — 0,05 % в пересчете на безводный спирт.

В ректификованном спирте, выработанном из сахаросодержащего сырья, объемную долю метилового спирта не определяют.

6.11.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Колориметр фотоэлектрический лабораторный (фотоэлектроколориметр).

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения 0 °С — 100 °С и ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С.

Стандартные образцы (ОСО). Типовые реактивы для анализа спирта объемной долей метилового спирта 0,01 %; 0,03 % и 0,05 % в пересчете на безводный спирт по [2].

Электроплитка по ГОСТ 14919 или газовая горелка.

Баня водяная.

Секундомер.

Штатив для пробирок.

Пробирки вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336 с пришлифованными пробками.

Склянки из темного стекла вместимостью 500 см^3.

Колбы 2-50-2, 2-100-2 и 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Стаканчики для взвешивания.

Пипетки 1-1-2-1, 1-1$_а$-2-1 и 1-2-2-5 по ГОСТ 29227.

Бюретка 1-1-2-25-0,1 по ГОСТ 29251.

Цилиндр 1-50 по ГОСТ 1770.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

---

* См. примечания ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» (с. 24).

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, ч.д.а.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, водный раствор массовой концентрации *с* 20 мг/100 см^3.

Соль динатриевая хромотроповой кислоты 2-водная, ч.д.а., водный раствор массовой концентрации 2 г/100 см^3 по [5].

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Допускается использовать другие средства измерений, оборудование, материалы и реактивы, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

6.11.2 Подготовка к анализу

6.11.2.1 Приготовление водного раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 1,5 г/100 см^3 в кислой среде

Навеску марганцовокислого калия массой (1,50 ± 0,01) г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют при нагревании в водяной бане в 50 см^3 дистиллированной воды и добавляют 7,5 см^3 ортофосфорной кислоты. После охлаждения раствор доводят до метки дистиллированной водой при температуре (20 ± 0,2) °С и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке.

6.11.2.2 Приготовление водного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты массовой концентрации 2 г/100 см^3

Навеску динатриевой соли хромотроповой кислоты массой (1,00 ± 0,01) г помещают в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см^3, растворяют в 25 см^3 дистиллированной воды и доводят ею объем раствора до метки при (20 ± 0,2) °С. При наличии нерастворимых частиц раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр. Полученный раствор хранят не более 5 сут; раствор, приготовленный из реактивов с содержанием основного вещества не ниже 95 % (например фирмы «Fluka» и др.), хранят не более 14 сут.

6.11.2.3 Приготовление водного раствора сернистокислого натрия массовой концентрации 20 г/100 см^3

Навеску сернистокислого натрия массой (20,00 ± 0,01) г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 70—80 см^3 дистиллированной воды и растворяют при температуре не выше 40 °С. Охлаждают до температуры (20 ± 0,2) °С, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.11.2.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика зависимости оптической плотности раствора от объемной доли метилового спирта используют стандартные образцы — типовые реактивы, указанные в 6.11.1.

В пробирки с пришлифованными пробками наливают по 2 см^3 раствора марганцовокислого калия, затем в каждую пробирку добавляют по 0,2 см^3 одного из типовых растворов с объемной долей 0,01 %; 0,03 % и 0,05 %, сразу же содержимое пробирок перемешивают и точно выдерживают при комнатной температуре 3 мин. По окончании выдержки вносят по 0,4 см^3 раствора сернистокислого натрия для обесцвечивания реакционной среды и перемешивают. Затем добавляют по 4 см^3 концентрированной серной кислоты, тотчас же перемешивают и пробирки с содержимым помещают в баню с холодной водой на 2 мин для охлаждения до комнатной температуры. После этого в каждую пробирку приливают по 0,1 см^3 раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, содержимое перемешивают и помещают в кипящую водяную баню на 5 мин. Затем пробирки помещают в баню с холодной водой для охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм при светофильтрах с длиной световой волны 540 нм в сравнении с дистиллированной водой.

Анализ каждого стандартного образца — типового реактива проводят не менее трех раз и из полученных значений вычисляют среднеарифметическое значение.

По полученным значениям строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс объемную долю метилового спирта, а на оси ординат — соответствующее значение оптической плотности.

Зависимость между оптической плотностью и объемной долей метилового спирта в исследуемых растворах должна быть прямолинейной.

При использовании новых партий реактивов или новой марки фотоэлектроколориметра градуировочный график строят заново.

6.11.3 Проведение анализа ректификованного спирта

6.11.3.1 Анализ проводят по 6.11.2.4, используя вместо стандартного образца — типового реактива 0,2 см^3 анализируемого ректификованного спирта.

6.11.3.2 Обработка результатов

Объемную долю метилового спирта в ректификованном спирте $C_{мет, р.с}$, %, в пересчете на безводный спирт вычисляют по формуле

$$C_{мет,\ р.с} = MD - M_1, \quad (12)$$

где M и M_1 — коэффициенты, определяемые экспериментально методом наименьших квадратов для каждой марки фотоэлектроколориметра и каждой новой партии применяемых реактивов;

D — оптическая плотность.

За окончательный результат анализа (с округлением до двух значащих цифр) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости, равного 0,002 % об. при доверительной вероятности P = 0,95.

Если расхождение превышает 0,002 % об., то поступают в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1), используя S_r вместо σ_r.

6.11.4 Характеристики точности и прецизионности определения объемной доли метилового спирта приведена в таблице Б.5 (приложение Б). В таблице Б.5 представлены данные, полученные в результате проведения исследования в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.11.5 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности проводят с использованием метода добавок раствора ОСО с аттестованным значением массовой концентрации метилового спирта в анализируемую пробу. Добавка должна составлять от 50 % до 150 % массовой концентрации метилового спирта в анализируемой пробе

$$C_д = (0,5 \div 1,5)\ C_З, \quad (13)$$

где $C_д$ — значение объемной доли метилового спирта в добавке, %;

$C_З$ — экспериментально установленное значение объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %.

Анализ пробы с добавкой проводят в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

Результат анализа считается удовлетворительным, если соблюдается условие спирта

$$|C_{З+д} - C_З - C_а| \le 0,003, \quad (14)$$

где $C_{З+д}$ — значение объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе с добавкой, %;

$C_З$ — значение объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %;

$C_а$ — аттестованное значение объемной доли метилового спирта в добавке, % ;

0,003 — норматив контроля точности — значение объемной доли метилового спирта, %.

При превышении указанного норматива анализ повторяют с использованием другой реальной пробы. При повторном несоответствии полученных результатов нормативному значению выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Периодичность контроля — один раз в квартал.

При смене реактивов проведение контроля результатов анализа точности обязательно.

6.11.6 Совместимость результатов анализа двух лабораторий

Абсолютное расхождение результатов анализов, полученных в двух различных лабораториях (по двум параллельным определениям в каждой лаборатории), не должно превышать значение критической разности $CD_{0,95}$, равное 0,004 объемной доли метилового спирта в процентах.

Если в одной или двух лабораториях проводилось четыре параллельных определения, то значение $CD_{0,95}$ рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3.2).

В случае превышения значения критической разности $CD_{0,95}$ противоречие между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

6.11.7 Определение объемной доли метилового спирта в спирте этиловом-сырце

Метод основан на реакции окисления метилового спирта марганцовокислым калием и серной кислотой с образованием формальдегида, образующего окраску в результате взаимодействия с фуксинсернистым реактивом II.

В спирте этиловом-сырце , выработанном из сахаросодержащего сырья, объемную долю метилового спирта не определяют.

6.11.7.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения 0 °С — 100 °С и ценой деления 0,1 °С или 0,5 °С.

Стандартный образец (ОСО). Типовой реактив с объемной долей метилового спирта 0,013 % для анализа спирта-сырца в пересчете на безводный спирт по [2].

Секундомер.

Штатив для пробирок.

Пробирки вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336 с пришлифованными пробками.

Склянки из темного стекла вместимостью 100 см^3 с пришлифованными пробками.

Стаканчики для взвешивания.

Пипетки 1-1-2-0,5, 1-1$_a$-2-1 и 1-2-2-5 по ГОСТ 29227.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, водный раствор массовой концентрации 20 г/100 см^3.

Кислота серная по ГОСТ 14262, х.ч. (плотность — 1,830 г/см^3), выдерживающая пробу Савалля по ГОСТ 4204 или по ГОСТ 14262, ос.ч., концентрированная и разбавленная дистиллированной водой в соотношении 1:1.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195, водный раствор массовой концентрации 20 г/100 см^3.

Фуксинсернистый реактив II по [2].

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х.ч., насыщенный раствор.

6.11.7.2 Проведение анализа

Анализ проводят в двух параллельных пробах. В одну пробирку с пришлифованной пробкой помещают 0,1 см^3 анализируемого спирта этилового-сырца, в другую — 0,1 см^3 стандартного образца — типового реактива с объемной долей метилового спирта 0,13 %. В каждую пробирку приливают по 5 см^3 водного раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 1 г/100 см^3 и по 0,4 см^3 раствора серной кислоты, разбавленной в два раза дистиллированной водой. Пробирки закрывают пробкой, их содержимое перемешивают и выдерживают в течение 3 мин при комнатной температуре. Затем в каждую пробирку приливают по 1 см^3 насыщенного раствора щавелевой кислоты или водного раствора сернистокислого натрия массовой концентрации 20 г/100 см^3 и перемешивают. Когда растворы в обеих пробирках приобретут светло-желтую окраску, из бюретки приливают по 1 см^3 концентрированной серной кислоты и после обесцвечивания растворов добавляют по 5 см^3 фуксинсернистого реактива II. Содержимое пробирок перемешивают, выдерживают в течение 3—5 мин при комнатной температуре и сравнивают окраску растворов. Окраска раствора с анализируемым спиртом этиловым-сырцом должна быть одинаковой или быть менее интенсивной по сравнению с окраской раствора со стандартным образцом — типовым реактивом.

6.12 Прецизионность

Расхождение между результатами двух определений, полученными в условиях повторяемости: при анализе одного и того же спирта одним оператором с использованием одного и того же оборудования (включая одни и те же партии реактивов) в пределах кратчайшего из возможных интервалов времени — будет превышать предел повторяемости r (таблицы Б.1 — Б.5 приложения Б) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при правильном проведении анализа. Если расхождение превышает r чаще указанной частоты, то поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2.1).

Результаты определений, полученные в условиях воспроизводимости: при анализе одного и того же образца изделия в двух лабораториях (без параллельных — по одному определению), будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R в соответствующих таблицах приложения Б) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при правильном проведении анализа. Если расхождение превышает R чаще указанной частоты, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.2.1).

Совместимость окончательных результатов анализа двух лабораторий (при двух параллельных определениях в каждой в условиях повторяемости) по каждому методу оценивают, сравнивая значение расхождения между двумя результатами с критической разностью $CD_{0,95}$, которая указана в 6.7.7, 6.8.7, 6.9.5, 6.10.7 и 6.11.6.

Результаты совместимы (приемлемы), если расхождение превышает $CD_{0,95}$ не чаще одного раза на 20 случаев (партий спирта) при правильном проведении анализа. Противоречия между результатами двух лабораторий разрешают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.3.3).

Значения введенных ГОСТ Р ИСО 5725-1 показателей точности в условиях повторяемости и воспроизводимости, полученные расчетно-экспериментальным способом по материалам метрологической аттестации (для доверительной вероятности P = 0,95), представлены в таблицах Б.1—Б.5 (приложение Б).

6.12.1 Контроль точности результатов анализа

Контролю подлежат:

значение абсолютного расхождения между двумя параллельными определениями в условиях повторяемости;

совместимость окончательных результатов, полученных в двух лабораториях в условиях воспроизводимости;

систематическая погрешность лаборатории при проведении измерений по конкретным методикам.

Абсолютное расхождение между двумя параллельными определениями в условиях повторяемости при выполнении каждого анализа сравнивают с пределом повторяемости r, результат сравнения оценивают по 6.12.

Совместимость окончательных результатов анализа по каждому методу, полученных в двух лабораториях в условиях воспроизводимости (при двух параллельных определениях в каждой в условиях повторяемости), оценивают по результатам сравнения с критической разностью $CD_{0,95}$ в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (4.2) не реже одного раза в год (при сличительных испытаниях, например во время проведения аккредитации или инспекционного контроля).

Контроль систематической погрешности лаборатории при проведении измерений по конкретным методикам проводят методом добавок, в качестве которых используют ОСО и аттестованные растворы контролируемых компонентов в концентрациях, составляющих от 30 % до 50 % от концентрации контролируемых компонентов в анализируемой пробе. Разность между результатом анализа по каждому методу и аттестованным значением не должна превышать значение критической разности $CD_{доб}$, рассчитываемое по формуле, приведенной в таблице Б.4 (приложение Б), или нормативы контроля точности по 6.7.6, 6.8.6, 6.10.6 и 6.11.5, при его превышении поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (4.2.5).

Периодичность контроля — 1 раз в квартал.

6.12.2 Контроль стабильности результатов анализа при реализации методик в лаборатории

Контроль стабильности результатов анализа в лаборатории при реализации методик осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (6.2.3), используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор». Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (4.2) и ГОСТ Р 8.563 (7.1.1). Рекомендуется устанавливать контрольный период так, чтобы количество результатов контрольных анализов находилось в пределе 20—30.

7 Требования безопасности

7.1 Этиловый спирт — легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость с характерным запахом.

7.2 Температурные пределы взрываемости насыщенных паров в воздухе: нижний — 11 °С, верхний — 41 °С. Концентрационные пределы взрываемости при 101,3 кПа (760 мм рт. ст.) в объемных долях 3,6 % — 17,7 %; температура самовоспламенения — 404 °С; температура вспышки — 13 °С; температура кипения — 78,37 °С; категория и группа взрывоопасной смеси этилового спирта с воздухом — 11А-Т2, методы определения — по ГОСТ 12.1.044.

7.3 Этиловый спирт по степени воздействия на организм человека относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Действует на центральную, нервную и сердечно-сосудистую системы, печень.

7.4 При отборе проб запрещается применение открытого огня, курение.

7.5 К отбору проб допускаются лица, выполняющие требования охраны труда и пожарной безопасности.

7.6 Пробоотборщик должен становиться боком к ветру в целях предотвращения вдыхания паров спирта.

7.7 После окончания отбора проб крышку люка цистерны следует закрыть осторожно, не допуская удара.

7.8 При работе со спиртом выполняют требования к температуре в помещении и содержанию паров спирта по ГОСТ 12.1.005. Предельно допустимая концентрация паров спирта в воздухе производственных помещений (ПДК) — 1000 мг/м^3.

7.9 В качестве первичных средств тушения используют химические огнетушители ОХП-10, огнетушители марки ОУ-8, углекислоту, песок, войлочную или асбестовую кошму.

7.10 В качестве средств индивидуальной защиты используют фильтрующий промышленный противогаз по ГОСТ 12.4.121 с фильтрующей коробкой А по ГОСТ 12.4.122, защитные очки, резиновые перчатки.

7.11 При работе с этиловым спиртом следует применять специальную одежду в соответствии с отраслевыми нормами.

Приложение А
(обязательное)

Пример определения полноты налива спирта этилового питьевого 95 %-ного при различных температурах

Определяют объем спирта этилового питьевого 95 %-ного, например, при фактической температуре плюс 23 °С. Он равен 510,0 см^3. По таблице 1 [1] находим плотность анализируемого спирта при температуре плюс 23 °С, которая равна 0,80158 г/см^3. Вычисляем массу измеренного объема анализируемого спирта:

$$m = 510{,}0 \cdot 0{,}80158 = 408{,}8 \text{ г.}$$

Плотность анализируемого спирта при температуре плюс 20 °С равна 0,80420 г/см^3.

Вычисляем объем анализируемого спирта при температуре плюс 20 °С:

$$V = 408{,}8 \ / \ 0{,}80420 = 508{,}3 \text{ см}^3.$$

Фактический перелив анализируемого спирта составил:

$$510{,}0 - 508{,}3 = 1{,}7 \text{ см}^3.$$

Приложение Б
(справочное)

Характеристики показателей точности и прецизионности методик анализа этилового ректификованного спирта

Таблица Б.1 — Характеристики показателей точности и прецизионности определения массовой концентрации альдегидов

Характеристики показателей точности и прецизионности	Значение показателя при уровне массовой концентрации альдегидов		
	1	2	3
Среднее значение (для каждого уровня), мг/дм^3	1,97	3,96	9,63
Стандартное отклонение (СКО) повторяемости S_r*, мг/дм^3	0,12	0,15	0,3
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	6	4	3
Предел повторяемости r, мг/дм^3	0,3	0,4	0,8
Стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости S_R*, мг/дм^3	0,12	0,15	0,3
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	6	4	3
Предел воспроизводимости R, мг/дм^3	0,3	0,4	0,8
Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа (расширенная неопределенность $U_{0,95}$) $\Delta_{0,95}$, мг/дм^3	± 0,4	± 0,4	± 0,4

* Для всего диапазона измерений из-за отсутствия линейной зависимости СКО (или логарифма СКО) от концентрации (логарифма концентрации) приняты значения S_r = 0,3 мг/дм^3 и S_R = 0,3 мг/дм^3 как максимальные из оценок для отдельных точек диапазона.

Примечание — Число лабораторий, оставшихся после исключения выпадающих результатов, — 8, число принятых результатов — 48.

Таблица Б.2 — Характеристики показателей точности и прецизионности определения массовой концентрации сивушного масла

Характеристики показателей точности и прецизионности	Значение показателя при уровне массовой концентрации сивушного масла		
	1	2	3
Среднее значение (для каждого уровня), мг/дм^3	1,95	3,92	15,6
Стандартное отклонение (СКО) повторяемости S_r*, мг/дм^3	0,08	0,13	0,15
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	4,1	3,3	1,0
Предел повторяемости r, мг/дм^3	0,22	0,37	0,4
Стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости S_R*, мг/дм^3	0,11	0,13	0,17
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	5,6	3,3	1,1
Предел воспроизводимости R, мг/дм^3	0,31	0,3	0,5
Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа (расширенная неопределенность $U_{0,95}$) $\Delta_{0,95}$, мг/дм^3	± 0,27	± 0,27	± 0,27

* Для всего диапазона измерений из-за отсутствия линейной зависимости СКО (или логарифма СКО) от концентрации (логарифма концентрации) приняты значения S_r = 0,15 мг/дм^3 и S_R = 0,17 мг/дм^3 как максимальные из оценок для отдельных точек диапазона.

Примечание — Число лабораторий, оставшихся после исключения выпадающих результатов, —8, число принятых результатов — 48.

Таблица Б.3 — Характеристики показателей точности и прецизионности определения массовой концентрации свободных кислот

Характеристики показателей точности и прецизионности	Значение показателя
Среднее значение, мг/дм^3	7,18
Стандартное отклонение (СКО) повторяемости S_r, мг/дм^3	0,26
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	4
Предел повторяемости r, мг/дм^3	0,7
Стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости S_R, мг/дм^3	0,7
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	10
Предел воспроизводимости R, мг/дм^3	1,9
Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа (расширенная неопределенность $U_{0,95}$) $\Delta_{0,95}$, мг/дм^3	± 1,4

Примечание — Число лабораторий, оставшихся после исключения выпадающих результатов, — 6, число принятых результатов — 12.

Таблица Б.4 — Характеристики показателей точности и прецизионности определения массовой концентрации сложных эфиров

Характеристики показателей точности и прецизионности	Значение показателя при уровне массовой концентрации сложных эфиров		
	1	2	3
Среднее значение (для каждого уровня), мг/дм^3	3,45	10,4	20,1
Стандартное отклонение (СКО) повторяемости S_r*, мг/дм^3	0,12	0,19	0,28
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	3,4	1,8	1,4
Предел повторяемости r, мг/дм^3	0,34	0,53	0,78
Стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости S_R**, мг/дм^3	0,27	0,4	0,4
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	7,8	3,9	2,0
Предел воспроизводимости R, мг/дм^3	0,76	1,1	1,1
Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа (расширенная неопределенность $U_{0,95}$) $\Delta_{0,95}$, мг/дм^3	± 0,7	± 0,7	± 0,7
Предел $CD_{доб}$ для расхождения результатов при использовании метода добавок в условиях повторяемости (предел для систематической погрешности лаборатории при проведении измерений по методике), мг/дм^3	Рассчитывают по формуле $2\sqrt{0{,}16 - \frac{S_r^2}{2}}$ с учетом зависимости S_r от $C_{эф,\ р.с}$		

* Зависимость S_r от уровня концентрации:

$$S_r = 0{,}09 \pm 0{,}01\, C_{эф,\ р.с.}$$

(коэффициент корреляции $r^* = 0{,}999 > r_{табл} = 0{,}997$).

** Для всего диапазона измерений из-за отсутствия линейной зависимости СКО (или логарифма СКО) от концентрации (логарифма концентрации) в качестве S_R принято большее значение: S_R = 0,4 мг/дм^3.

Примечание — Число лабораторий, оставшихся после исключения выпадающих результатов, — 8, число принятых результатов — 48.

Таблица Б.5 — Характеристики показателей точности и прецизионности определения объемной доли метилового спирта

Характеристики показателей точности и прецизионности	Значение показателя при уровне объемной доли метилового спирта	
	1	2
Среднее значение (для каждого уровня), % об.	0,01	0,05
Стандартное отклонение (СКО) повторяемости S_r, % об.	0,0007	0,0007
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	7	1,4
Предел повторяемости r, % об.	0,002	0,002
Стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости S_R, % об.	0,0011	0,0011
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	11	2,2
Предел воспроизводимости R, % об.	0,003	0,003
Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа (расширенная неопределенность $U_{0,95}$) $\Delta_{0,95}$, объемные доли (% об.)	± 0,003	± 0,003
Примечание — Число лабораторий, оставшихся после исключения выпадающих результатов, — 5, число принятых результатов — 20.		

Библиография

[1] Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. Издательство стандартов. Москва

[2] ТУ 9181-289-00008064—99 Стандартные образцы (ОСО). Реактивы типовые. Технические условия

[3] ФС 42-3267—96 Резорцин

[4] ТУ 6-09-2086—77 или ТУ 6-09-4530—77 Бромтимоловый синий

[5] ТУ 6-09-05-1371—88 Хромотроповой кислоты динатриевая соль 2- водная. Технические условия

УДК 661.722:543.006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9107, 9109

Ключевые слова: спирт этиловый-сырец из пищевого сырья, спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья, спирт этиловый питьевой 95 %-ный, правила приемки, методы отбора проб, методы анализа, полнота налива, органолептические показатели, цвет и прозрачность, вкус и запах, объемная доля этилового спирта, чистота, наличие фурфурола, окисляемость, альдегиды, сивушное масло, кислоты, сложные эфиры, метиловый спирт, фотоколориметрический метод, безводный спирт, обработка результатов, прецизионность

ПРИМЕЧАНИЯ ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

1 Указанный в разделе 2 «Нормативные ссылки» к ГОСТ Р 52473—2005:

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2000 заменен на ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

2 В информационных указателях «Национальные стандарты» опубликованы поправки:

а) в № 4—2007

к ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 6.6.2. Второй абзац	и хранят в темном месте в течение суток	и выдерживают в темном месте в течение суток
Пункт 6.8.1	Раствор спиртовой салицилового альдегида массовой концентрации 10 мг/100 $см^3$ [2]	Спиртовой раствор с объемной долей салицилового альдегида 1 % [2]

б) в № 8—2007

к ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункты 6.7, 6.8, 6.10, 6.11. Второй абзац	проводят фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже	проводят газохроматографическим методом или фотоэлектроколориметрическим методом, приведенным ниже

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Подписано в печать 16.06.2008. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,85. Тираж 94 экз. Зак. 808.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.