

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение содержания денатурирующих  
добавок (ингредиентов) в этиловом спирте  
и спиртосодержащей продукции  
из всех видов сырья**

**Сборник методических указаний  
МУК 4.1.1486—4.1.1499—03**

Издание официальное

**Минздрав России  
Москва • 2004**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение содержания денатурирующих  
добавок (ингредиентов) в этиловом спирте и  
спиртосодержащей продукции  
из всех видов сырья**

**Сборник методических указаний  
МУК 4.1.1486—4.1.1499—03**

**ББК 51.23**

**О60**

**О60      Определение содержания денатурирующих добавок (ингредиентов) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья: Сборник методических указаний.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—96 с.**

**ISBN 5—7508—0469—0**

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Минздрава России (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, С. И. Волчек, В. Н. Волкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Минздрава России.

3. Утверждены 29 июня 2003 г. и введены 30 июня 2003 г. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

**ББК 51.23**

Редакторы Акопова Н. Е., Глазкова М. Ф., Кожока Н. В.,  
Кучурова Л. С., Максакова Е. И.

Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 30.03.04

Формат 60х88/16

Тираж 1000 экз.

Печ. л. 6,0

Заказ 31

Министерство здравоохранения Российской Федерации  
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом  
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России  
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11  
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2004

© Федеральный центр госсанэпиднадзора  
Минздрава России, 2004

## Содержание

Определение объемной доли алифатических спиртов (пропилового, бутилового, изобутилового) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1486—03 .....	4
Определение объемной доли ацетона в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1487—03 .....	11
Определение объемной доли бензина в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1488—03 .....	17
Определение массовой доли бипрекса (денатоний бензоата) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методами спектрофотометрии и тонкослойной хроматографии: МУК 4.1.1489—03 .....	23
Определение объемной доли трет-бутилового и изопропилового спиртов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1490—03 .....	31
Определение объемной доли гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1491—03 .....	38
Определение объемной доли диэтилового эфира, кротонового и уксусного альдегидов в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1492—03 .....	45
Определение массовой доли диэтилфталата в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1493—03 .....	52
Определение объемной доли ксилола и толуола в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1494—03 .....	58
Определение объемной доли метилэтилкетона в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1495—03 .....	64
Определение массовой доли октаацетата сахарозы в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1496—03 .....	70
Определение объемной доли пиридиновых оснований (пиридина) в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1497—03 .....	76
Определение объемной доли скипидара в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1498—03 .....	83
Определение объемной доли этилацетата в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1499—03 .....	91

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации,  
Первый заместитель Министра здраво-  
охранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

29 июня 2003 г.

Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение массовой доли диэтилфталата в этиловом  
спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов  
сырья методом газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.1493—03**

---

**1. Введение**

Настоящий документ устанавливает газохроматографический метод определения массовой концентрации диэтилфталата в этиловом спирте и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в диапазоне 0,02—0,15 % масс.

Диэтилфталат – диэтиловый эфир о-фталевой кислоты (ДЭФ).

$C_{12}H_{14}O_4$

М. м. 222,24

Бесцветная жидкость; температура кипения – 296,1 °С; плотность – 1,118.

**2. Характеристика погрешности измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ± 12 %, при доверительной вероятности 0,95.

**3. Метод измерений**

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

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы (0,5 мм<sup>3</sup>) – 0,08 мкг.

Измерению не мешают диэтиловый эфир, уксусный и кротоновый альдегиды, ацетон, метанол, октаацетат сахарозы, денатоний бензоат.

#### 4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

##### 4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет-570», снабженный  
пламенно-ионизационным детектором с  
пределом детектирования по нонану  
 $0,8 \times 10^{-11}$  г/см<sup>3</sup>

Весы лабораторные общего назначения  
2-го класса точности, например (ВЛР-200) ГОСТ 24104

Пипетки градуированные 2-го класса  
точности, вместимостью 0,1 см<sup>3</sup> ГОСТ 29227

Микрошприц МШ-1 ГОСТ 8043

Колбы мерные 2-100-2 ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерений с аналогичными  
или лучшими метрологическими характеристиками.

##### 4.2. Реактивы

Диэтилфталат ТУ 64-19-134—91

Спирт этиловый ректификованный ГОСТ Р 51652

или ГОСТ 18300

##### 4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Азот газообразный из баллона, осч ГОСТ 9293

Вата стеклянная или стеклоткань

Водород газообразный из баллона ГОСТ 3022

Воздух газообразный из баллона ГОСТ 9-010

Воронки химические конусные № 2 и 3 ГОСТ 8613

Колонка хроматографическая стеклянная,

длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм

Колбы круглодонные или плоскодонные на  
шлифе, вместимостью 100 см<sup>3</sup> ГОСТ 10394

Насос водоструйный стеклянный ГОСТ 25336

Хроматон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)

с 5 % SE-30, Хемапол, Чехия

Допускается применение другого оборудования и хроматографиче-  
ских колонок с аналогичными техническими характеристиками, обеспе-  
чивающими аналогичное разделение.

#### 5. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования  
техники безопасности при работе с химическими реактивами по

ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на прибор.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.686—98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда осуществляется по ГОСТ 12.0.004.

### **6. Требования к квалификации оператора**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего обучение, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

### **7. Условия выполнения измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре  $25 ^\circ\text{C}$ ;
- напряжение в сети от 187 до 242 В;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1) \text{ Гц}$ .

### **8. Подготовка к выполнению измерений**

#### **8.1. Подготовка и кондиционирование колонки**

Готовую насадку (5 % SE-30 на Хроматоне N-AW-DMCS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре  $260 ^\circ\text{C}$  в течение 10—12 ч.

#### **8.2. Приготовление рабочих растворов для градуировки прибора**

Для приготовления рабочих стандартных растворов диэтилфталата с массовыми концентрациями 0,02; 0,04; 0,08; 0,1 и 0,15 % масс. в пять взвешенных на аналитических весах колб вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают 0,0160; 0,0320; 0,0640; 0,080 и 0,0120 г диэтилфталата, добавляют спирт этиловый ректификованный до общей массы содержимого колбы 80,00 г.

Растворы хранятся плотно закрытыми в холодильнике в течение месяца.

### 8.3. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 5964—93.

### 8.4. Установление и контроль градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 0,5 мм<sup>3</sup> рабочих стандартных растворов с концентрацией 0,02; 0,04; 0,08; 0,10 и 0,15 % масс.

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

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика от концентрации диэтилфталата в растворе, % масс.

Градуировочный график проверяют ежедневно по двух стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на 14 % от данных, заложенных на графике, градуировочную характеристику строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

### 8.5. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

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

Неподвижная фаза — 5 % SE-30 на Хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра 128 × 10<sup>9</sup> Ом.

Скорость движения ленты самописца 720 мм/ч.

Температура термостата колонки 165 °С;

детектора 310 °С;

испарителя 280 °С.

Скорость газа-носителя (азота) 30 см<sup>3</sup>/мин;

водорода 28 см<sup>3</sup>/мин;

воздуха 200 см<sup>3</sup>/мин.

Объем вводимой пробы 0,5 мм<sup>3</sup>.

Абсолютное время удерживания 128 с.

Линейный диапазон детектирования 0,08—0,60 мкг.



## 9. Выполнение измерений

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

Среднюю высоту пика вычисляют по результатам двух последовательных вводов пробы.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,125 % масс., разбавляют этанолом.

## 10. Обработка и оформление результатов измерений

Массовую концентрацию диэтилфталата в пробе (% масс.) определяют по градуировочному графику, построенному методом абсолютной калибровки.

За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое (Сср.) результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать  $\pm 14$  %.

Указывается значение погрешности результата  $\Delta$  (% масс.):

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

$\delta$  – граница допускаемой погрешности измерения массовой концентрации диэтилфталата (п. 2), % масс.

Результат измерения должен заканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений оформляются записью в журнале и удостоверяются специалистом, проводившим измерения.

## 11. Контроль погрешности измерений

Внутренний оперативный контроль (ВОК) качества результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 и МИ 2335—95.

### 11.1. Контроль погрешности измерений

Внутренний оперативный контроль погрешности измерений проводят в лаборатории до, и после проведения серии измерений рабочих проб. Образцами для контроля служат градуировочные стандартные растворы диэтилфталата с массовыми концентрациями 0,02; 0,04; 0,08; 0,1 и 0,15 % масс. Процедура контроля состоит в приготовлении растворов по п. 8.2, определении содержания диэтилфталата в образцах по п. 9.

Измерения считают соответствующими нормативу оперативного контроля погрешности, если выполняется условие:

$$|X - X_m| < 0,01 \cdot X_m \cdot K, \text{ где}$$

$K$  – норматив оперативного контроля погрешности, равный 12 %;

$X$  – результат определения концентрации диэтилфталата, % масс.;

$X_m$  – содержание диэтилфталата в контрольном растворе, % масс.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результаты контрольных измерений заносят в рабочий журнал.

### **11.2. Контроль сходимости результатов параллельных измерений**

Внутренний оперативный контроль сходимости результатов параллельных измерений осуществляют в процессе измерений по размаху результатов.

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия:

$$|X_1 - X_2| < 0,01 \cdot \bar{X} \cdot D, \text{ где}$$

$X_1$  и  $X_2$  – результаты двух определений концентрации диэтилфталата, % масс.;

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

$D$  – норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений, равный 14 %.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости проводят два дополнительных измерения, отбрасывают наибольший и наименьший результат и проводят повторный контроль сходимости. При превышении норматива измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результаты измерений заносят в рабочий журнал.

## **12. Разработчики**

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волчек С. И., Волкова В. Н. (ФНЦ им. Ф. Ф. Эрисмана).