

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ РЕКТИФИКОВАННЫЙ И ДЕНАТУРИРОВАННЫЙ

Технические условия

Издание официальное

БЗ 2—2003/1

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК «Биотехнологическая продукция немедицинского назначения» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Государственный научно-исследовательский институт биосинтеза белковых веществ» (ФГУП «ГОСНИИСИНТЕЗБЕЛОК»)

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 30 декабря 2002 г. № 528-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2003

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

II

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Технические требования	2
4 Требования безопасности	4
5 Требования охраны окружающей среды	5
6 Правила приемки	5
7 Методы анализа	5
8 Транспортирование и хранение	14
9 Гарантии изготовителя	14
Приложение А Библиография	15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ РЕКТИФИКОВАННЫЙ
И ДЕНАТУРИРОВАННЫЙ

Технические условия

Rectified and denatured synthetic ethyl alcohol. Specifications

Дата введения 2004—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на ректификованный и денатурированный синтетический этиловый спирт (далее — спирт), предназначенный для изготовления различной химической продукции, парфюмерно-косметических изделий и для поставки на экспорт.

Формула: C_2H_5OH .

Относительная молекулярная масса (по международным атомным массам 1987 г.) — 46,06.

Требования по безопасности продукта изложены в 3.2.1, таблица 1 (показатели 6, 9, 10).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

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

ГОСТ 12.4.011—89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

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

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

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

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

ГОСТ 5799—78 Фляги для лакокрасочных материалов. Технические условия

ГОСТ 5964—93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 6016—77 Реактивы. Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 6247—79 Бочки стальные сварные с обручами катания на корпусе. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10749.3—80 Спирт этиловый технический. Метод определения карбонильных соединений

ГОСТ 13950—91 Бочки стальные сварные и закатные с гофрами на корпусе. Технические условия

ГОСТ 14192—96 Маркировка грузов

Издание официальное

ГОСТ 17269—71 Респираторы фильтрующие газопылезащитные РУ-60 и РУ-60му. Технические условия

ГОСТ 17366—80 Бочки стальные сварные толстостенные для химических продуктов. Технические условия

ГОСТ 19433—88 Грузы опасные. Классификация и маркировка

ГОСТ 21029—75 Бочки алюминиевые для химических продуктов. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 26319—84 Грузы опасные. Упаковка

ГОСТ 26663—85 Пакеты транспортные. Формирование с применением средств пакетирования. Общие технические требования

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

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835—2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 12.4.026—2001 Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная. Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний

ГОСТ Р 51330.11—99 (МЭК 60079-12—78) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным взорам и минимальным воспламеняющим токам

3 Технические требования

3.1 Спирт изготавливают в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

3.2 Характеристики

Спирт выпускают двух марок А и Б:

А — ректификованный синтетический этиловый спирт, получаемый химической очисткой и ректификацией водно-спиртового конденсата синтетического этилового спирта, а также технического синтетического этилового или денатурированного синтетического этилового спирта, вырабатываемого прямой гидратацией этилена в присутствии катализатора;

Б — денатурированный ректификованный синтетический этиловый спирт, получаемый денатурацией диэтилфталатом ректификованного синтетического этилового спирта.

3.2.1 По физико-химическим показателям спирт должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Значение				Метод анализа
	Марка А ОКП 24 2102		Марка Б ОКП 24 2105		
	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт	
1 Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без механических примесей				По ГОСТ 5964, 5.2
2 Запах	Характерный запах ректификованного спирта без запаха посторонних веществ				По ГОСТ 5964, 5.2
3 Объемная доля этилового спирта, %, не менее	96,2	96,0	96,2	96,0	По ГОСТ 3639, раздел 2
4 Окисляемость при 20 °С, мин, не менее	15	15	15	15	По ГОСТ 5964, 5.6.2
5 Массовая концентрация кислот в пересчете на уксусную кислоту в безводном спирте, мг/дм³, не более	8	15	8	15	По ГОСТ 5964, 5.9

Окончание таблицы 1

Наименование показателя	Значение				Метод анализа
	Марка А ОКП 24.2102		Марка Б ОКП 24.2105		
	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт	
6 Массовая концентрация уксусного альдегида в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	4	8	4	8	По 7.7
7 Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	5	12	5	12	По 7.7
8 Массовая концентрация спиртов C ₃ + C ₄ (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол) в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	8	10	8	10	По 7.7
9 Массовая концентрация кротонового альдегида, мг/дм ³	Отсутствие				По 7.7
10 Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,005	0,01	0,005	0,01	По 7.7
11 Массовая доля диэтилфталата, %, не менее	—	—	0,08	0,08	По 7.7
Примечание — Для производства парфюмерно-косметических изделий предназначен спирт марок А и Б высшего сорта.					

3.3 Маркировка

3.3.1 Транспортная маркировка — по ГОСТ 14192 с нанесением следующих дополнительных данных, характеризующих продукт:

- наименования предприятия-изготовителя и его товарного знака;
- наименования, марки и сорта продукта;
- номера партии;
- объема в декалитрах;
- даты изготовления;
- обозначения настоящего стандарта.

Способ нанесения надписей — по ГОСТ 14192.

3.3.2 Маркировка, характеризующая транспортную опасность груза, — по ГОСТ 19433.

Спирт относится к классу 3, подклассу 3.2 (знак опасности — по чертежу 3, классификационный шифр 3212). Номер ООН 1170.

3.3.3 Маркировка продукта, поставляемого на экспорт, должна соответствовать требованиям договора поставки или условиям внешнеэкономического контракта с учетом требований настоящего стандарта.

3.4 Упаковка

3.4.1 Спирт заливают в следующую транспортную тару: алюминиевые бочки типа I по ГОСТ 21029; стальные бочки типа I по ГОСТ 17366; стальные или оцинкованные бочки типа I по ГОСТ 13950 и ГОСТ 6247; стальные фляги по ГОСТ 5799.

Вместимость бочек — 85—275 дм³, фляг — 40 дм³.

Допускается при транспортировании автомобильным транспортом упаковывать спирт в транспортную тару потребителя. Ответственность за сохранность и качество упакованного в нее продукта несет потребитель.

3.4.2 Упаковка продукта, поставляемого на экспорт, должна соответствовать требованиям договора поставки или условиям внешнеэкономического контракта с учетом требований настоящего стандарта.

3.4.3 Коэффициент заполнения транспортной тары — 0,9.

Транспортная тара с продуктом должна быть герметично закупорена, опломбирована или опечатана.

3.4.4 Упаковка должна соответствовать требованиям ГОСТ 26319.

4 Требования безопасности

4.1 Спирт по степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относится к 4-му классу опасности (веществам малоопасным).

Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров этилового спирта в воздухе рабочей зоны — 1000 мг/м³ по [1].

4.2 Контроль концентрации паров спирта в воздухе рабочей зоны проводят по методике [2].

Периодичность контроля — по [3].

4.3 Спирт обладает наркотическим действием, вызывает сухость кожи, пары спирта раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Кумулятивными и кожно-резорбтивными свойствами спирт не обладает.

4.4 Спирт в воздушной среде, сточных водах и в присутствии других веществ или факторов, а также при высоких температурах (в условиях пожара) токсичных соединений не образует, в химическое взаимодействие с кислородом воздуха при обычных условиях не вступает.

4.5 Диэтилфталат оказывает общее токсическое действие (вызывает рвоту, изменения в печени и почках), раздражает слизистые оболочки, кожу (парестезии, экземы), оказывает наркотическое действие. Диэтилфталат по степени воздействия на организм человека относится ко 2-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. ПДК паров диэтилфталата в воздухе рабочей зоны — 0,5 мг/м³.

4.6 Индивидуальные средства защиты: в аварийных ситуациях — фильтрующий промышленный противогаз типа I марки А или БКФ по ГОСТ 12.4.121; в замкнутых пространствах — изолирующий шланговый противогаз ПШ-1 или ПШ-2; защитные очки, перчатки, спецодежда в соответствии с типовыми отраслевыми нормами, утвержденными в установленном порядке, и требованиями ГОСТ 12.4.011; респираторы по ГОСТ 17269 с фильтрующими патронами марки А.

4.7 Этиловый спирт — легковоспламеняющаяся жидкость.

Температура вспышки в закрытом тигле — 13 °С, температура самовоспламенения — 400 °С. Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения), % об.: нижний — 3,6; верхний — 17,7.

Температурные пределы распространения пламени (воспламенения), °С: нижний — 11; верхний — 41.

Показатели пожаровзрывоопасности определены по методикам ГОСТ 12.1.044.

Диэтилфталат в соответствии с ГОСТ 12.1.044 относится к горючим веществам. Температура вспышки 135 °С, температура воспламенения 148 °С.

4.8 При пожаре для тушения применяют следующие вещества и материалы: пену, порошок ПСБ, двуокись углерода, воду, песок; в помещениях — объемное тушение.

4.9 При работе с продуктом, отборе проб, сливно-наливных операциях должны соблюдаться требования электростатической искробезопасности по ГОСТ 12.1.018.

4.10 В производственных помещениях должны быть предусмотрены следующие меры предосторожности: герметизация оборудования и аппаратов, общеобменная приточно-вытяжная и местная вентиляция, запрещение применения открытого огня и источников искрообразования.

Электрооборудование и освещение должны быть во взрывозащищенном исполнении, оборудование и трубопроводы — заземлены.

Следует использовать следующие знаки безопасности по ГОСТ Р 12.4.026: запрещающий знак Р02 «Запрещается пользоваться открытым огнем и курить»; предупредительный знак W01 «Пожароопасно. Легковоспламеняющиеся вещества».

4.11 Пожаровзрывобезопасность при производстве спирта должна обеспечиваться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010.

Категория взрывоопасности смеси паров этилового спирта с воздухом — IIА по ГОСТ Р 51330.11.

Довзрывоопасную концентрацию в помещениях определяют с помощью автоматических стационарных сигнализаторов.

В соответствии с требованиями пожарной безопасности по совместному хранению материалов и веществ (ГОСТ 12.1.004, приложение 7) спирт относится к разряду опасных веществ категории 321.

4.12 При производстве спирта и работе с ним должны соблюдаться санитарные правила и правила по технике безопасности, принятые при работе с легковоспламеняющимися химическими веществами, а также требования, предусмотренные ГОСТ 12.1.007.

5 Требования охраны окружающей среды

5.1 Во избежание попадания спирта в окружающую среду необходимо использовать в технологическом процессе производства герметичные оборудование и трубопроводы, а также исключить попадание спирта в атмосферный воздух.

5.2 ПДК паров этилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест — 5 мг/м³ (4-й класс опасности), ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) диэтилфталата — 0,01 мг/м³ [4].

Контроль воздушной среды проводят по методикам, утвержденным в установленном порядке или согласованным с органами санитарного надзора.

5.3 Спирт полностью используют, утилизация не требуется.

6 Правила приемки

6.1 Спирт принимают партиями. Партией считают любое количество однородного по своим показателям качества спирта, сопровождаемое одним документом о качестве.

При отгрузке продукта в цистернах партией считают каждую цистерну.

6.2 Документ о качестве должен содержать:

- наименование предприятия-изготовителя, его товарный знак и юридический адрес; наименование страны-изготовителя;
- наименование, марку и сорт продукта;
- номер партии, количество мест в партии, их номера;
- объем в декалитрах;
- дату изготовления;
- результаты проведенных анализов или подтверждение о соответствии качества продукта требованиям настоящего стандарта;
- обозначение настоящего стандарта.

6.3 При поставке продукта на экспорт документ о качестве оформляют в соответствии с требованиями договора поставки или условиями внешнеэкономического контракта.

6.4 Объем выборки продукта, упакованного в транспортную тару, — 10 % от партии, но не менее трех упаковочных единиц.

При отгрузке спирта в цистернах проверке подвергают каждую цистерну.

Допускается изготовителю отбирать пробу из товарного резервуара-хранилища или отпускного мерника.

6.5 При получении неудовлетворительных результатов анализа спирта хотя бы по одному из показателей по нему проводят повторный анализ на удвоенной выборке или вновь отобранной пробе из цистерны, товарного резервуара-хранилища или отпускного мерника той же партии. Результаты повторного анализа распространяют на всю партию.

7 Методы анализа

7.1 Отбор проб — по ГОСТ 5964.

Из отпускного мерника и товарного резервуара-хранилища отбирают не менее трех точечных проб с помощью пробоотборного крана. При отсутствии пробоотборного крана пробы отбирают так же, как из цистерны.

7.2 Общие указания

Результаты анализа должны быть записаны с той же степенью точности, с которой установлена по показателю норма.

Допускается применять другие средства измерений с метрологическими характеристиками и

оборудование с техническими характеристиками не хуже, а также реактивы по качеству не ниже, чем в предусмотренных настоящим стандартом методах анализа.

7.3 Определение внешнего вида и запаха — по ГОСТ 5964, 5.2.

7.4 Определение объемной доли этилового спирта — по ГОСТ 3639, раздел 2.

7.5 Определение окисляемости — по ГОСТ 5964, 5.6.2.

7.6 Определение массовой концентрации кислот в пересчете на уксусную кислоту — по ГОСТ 5964, 5.9.

7.7 Определение массовой концентрации уксусного альдегида, этилового эфира уксусной кислоты, спиртов $C_3 + C_4$ (пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, бутанола-2, изобутанола), кротонового альдегида, объемной доли метилового спирта и массовой доли диэтилфталата

Определение проводят методом газовой хроматографии на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой с применением абсолютной градуировки.

7.7.1 Аппаратура, материалы, реактивы, посуда

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором с уровнем флуктуации шумов нулевого сигнала не более $2 \cdot 10^{-12}$ А, с дрейфом нулевого сигнала детектора не более $2 \cdot 10^{-12}$ А/ч, с пределом детектирования $2 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

Колонка газохроматографическая капиллярная HP-FFAP (США) $50 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм} \times 0,52 \text{ мкм}$ или колонка газохроматографическая капиллярная ВИТОКАП $50 \text{ м} \times 0,5 \text{ мм} \times 0,52 \text{ мкм}$.

Микрошприц вместимостью 10 мм^3 фирмы Hewlett Packard, Agilent Technologies или аналогичный.

Микрошприц вместимостью 100 мм^3 фирмы Agilent Technologies или аналогичный.

Компьютер, имеющий программное обеспечение, позволяющий производить обработку хроматограмм.

Термометр ртутный стеклянный лабораторный по [5].

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 среднего класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Газ-носитель: азот по ГОСТ 9293, особой чистоты или 1-го сорта повышенной чистоты или гелий газообразный очищенный марки А или Б по [6]. Допускается использовать генераторы азота.

Водород технический по ГОСТ 3022 марки А или водород от генератора водорода.

Воздух сжатый в баллоне. Допускается использовать компрессоры любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха согласно инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

Спирт этиловый синтетический ректифицированный с объемной долей основного вещества не менее 96,2 %.

Альдегид уксусный технический по [7].

Эфир этиловый уксусной кислоты по [8].

Пропанол-1 для хроматографии, х. ч., по [9].

Пропанол-2 для хроматографии, х. ч., по [10].

Бутанол-1 для хроматографии, х. ч., по [11].

Бутанол-2 для хроматографии, х. ч., по [12].

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016, ч. д. а., или спирт изобутиловый (изобутанол) для хроматографии, х. ч., по [13].

Альдегид кротоновый с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

Метанол-яд (метиловый спирт) для хроматографии, х. ч., по [14].

Диэтилфталат по [15].

Колбы 2-50(100)-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-1-2-1 (2, 10, 25) по ГОСТ 29228.

Пипетки 1-2-20 по ГОСТ 29169.

Цилиндр 1-50-2 по ГОСТ 1770.

Склянки для хранения градуировочных смесей с пробками, обеспечивающими герметичность.

7.7.2 Подготовка к анализу

7.7.2.1 Подготовка хроматографа

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем при объемном расходе $0,100\text{—}0,144 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при $(160 \pm 20)^\circ\text{C}$ не менее 8 ч. Затем колонку присоединяют к детектору и продолжают продувать до установления стабильной нулевой линии при максимальной температуре термостата, указанной в 7.7.2.3.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

7.7.2.2 Приготовление градуировочных растворов определяемых веществ

Для приготовления градуировочных растворов готовят сначала три рабочих раствора определяемых веществ в этиловом спирте. Первый раствор должен содержать только уксусный альдегид (раствор А). Второй — этиловый эфир уксусной кислоты, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, кротоновый альдегид, метиловый спирт (раствор В). Третий — диэтилфталат (раствор С).

При анализе спирта марки А рабочий раствор С не готовят. В этом случае градуировочные растворы № 3, № 4 и № 5 готовят без рабочего раствора С.

Результат вычислений массовой концентрации i -х компонентов в рабочих и градуировочных растворах и массовой доли диэтилфталата в рабочих и градуировочных растворах записывают с точностью до первого десятичного знака.

Приготовление градуировочных растворов проводят в вытяжном шкафу при температуре окружающего воздуха 18 °С—22 °С. Градуировочные растворы хранят в холодильнике в герметически закрытой посуде. Срок хранения — 1 мес.

7.7.2.2.1 Приготовление рабочих растворов

а) Приготовление рабочего раствора А

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта и вносят пипеткой, охлажденной в морозильной камере, 0,1 см³ уксусного альдегида. Содержимое колбы перемешивают взбалтыванием, доводят объем раствора в колбе этиловым спиртом до уровня на 1 см ниже метки и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин. Затем доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом, тщательно перемешивают и определяют точную концентрацию уксусного альдегида по ГОСТ 10749.3. Результат определения округляют до целого числа.

б) Приготовление рабочего раствора В

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ этилового спирта, взвешивают, затем последовательно вносят микрошприцем вместимостью 100 мм³ по 50 мм³ каждого определяемого вещества, метилового спирта — 250 мм³. После внесения каждого компонента колбу взвешивают. Содержимое колбы перемешивают взбалтыванием, доводят объем раствора в колбе этиловым спиртом до уровня на 1 см ниже метки и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин. Затем доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

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

Массовую концентрацию i -го компонента C_i , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{m_i A_i^0 10 \cdot 1000}{50}, \quad (1)$$

где m_i — масса навески определяемого вещества, г;

A_i^0 — массовая доля основного вещества в определяемом веществе, %;

50 — вместимость мерной колбы, см³.

в) Приготовление рабочего раствора С

В мерную колбу вместимостью 50 см³, предварительно взвешенную, помещают 25 см³ этилового спирта и взвешивают. Затем вносят навеску диэтилфталата, равную 0,4 г (0,35 см³), и снова взвешивают. Содержимое колбы перемешивают взбалтыванием, объем раствора в колбе доводят этиловым спиртом до уровня на 1 см ниже метки и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин, затем доводят до метки этиловым спиртом, перемешивают, после чего взвешивают.

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

Массовую долю диэтилфталата $A_{\text{дэф}}$, %, вычисляют по формуле

$$A_{\text{дэф}} = \frac{m_{\text{дэф}} A_{\text{дэф}}^0}{m}, \quad (2)$$

где $m_{\text{дэф}}$ — масса навески диэтилфталата, г;

$A_{\text{дэф}}^0$ — массовая доля основного вещества в диэтилфталате, %;

m — масса раствора, г.

7.7.2.2.2 Приготовление градуировочных растворов

Растворы готовят объемным методом путем последовательного разбавления. Готовят пять градуировочных растворов.

а) Приготовление градуировочного раствора № 1

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта. Далее в колбу вносят пипеткой вместимостью 2 см³ по 2,0 см³ каждого из двух рабочих растворов А и В. Объем раствора в колбе доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию каждого определяемого компонента $C_i^{\text{пр}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$C_i^{\text{пр}} = \frac{V C_i}{100}, \quad (3)$$

где V — объем рабочего раствора А или В, взятого для приготовления градуировочного раствора, см³;

C_i — массовая концентрация i -го компонента в рабочем растворе, мг/дм³;

100 — вместимость мерной колбы, см³.

б) Приготовление градуировочного раствора № 2

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта. Далее в колбу вносят пипеткой вместимостью 1 см³ по 1,0 см³ каждого из двух рабочих растворов А и В. Объем раствора в колбе доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию каждого определяемого компонента $C_i^{\text{пр}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле (3), где V — объем рабочего раствора А или В, взятого для приготовления градуировочного раствора, см³.

в) Приготовление градуировочного раствора № 3

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта. Далее в колбу вносят пипеткой вместимостью 20 см³ по 20,0 см³ градуировочного раствора № 1 и рабочего раствора С. Объем раствора в колбе доводят этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию каждого определяемого компонента $C_i^{\text{пр}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле (3), где V — объем градуировочного раствора № 1, см³; C_i — массовая концентрация i -го компонента в градуировочном растворе № 1, мг/дм³.

Массовую долю диэтилфталата $A_{\text{дэф}}^{\text{пр}}$, %, вычисляют по формуле

$$A_{\text{дэф}}^{\text{пр}} = \frac{V_1 A_{\text{дэф}}}{100}, \quad (4)$$

где V_1 — объем рабочего раствора С, см³;

$A_{\text{дэф}}$ — массовая доля диэтилфталата в рабочем растворе С, %;

100 — вместимость мерной колбы, см³.

г) Приготовление градуировочного раствора № 4

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта. Далее в колбу вносят пипетками вместимостью 10 и 20 см³ соответственно 10,0 см³ градуировочного раствора № 1 и 15,0 см³ рабочего раствора С. Объем раствора в колбе доводят этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию каждого определяемого компонента $C_i^{\text{пр}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле (3), где V — объем градуировочного раствора № 1, см³; C_i — массовая концентрация i -го компонента в градуировочном растворе № 1, мг/дм³.

Массовую долю диэтилфталата $A_{\text{дэф}}^{\text{пр}}$, %, вычисляют по формуле (4), где V_1 — объем рабочего раствора С, см³; $A_{\text{дэф}}$ — массовая доля диэтилфталата в рабочем растворе С, %.

д) Приготовление градуировочного раствора № 5

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ этилового спирта. Далее в колбу вносят пипетками вместимостью 10 см³ по 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 и 6,0 см³ рабочего раствора С. Объем раствора в колбе доводят этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию каждого определяемого компонента $C_i^{\text{пр}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле (3), где V — объем градуировочного раствора № 2, см³; C_i — массовая концентрация i -го компонента в градуировочном растворе № 2, мг/дм³.

Массовую долю диэтилфталата $A_{\text{дэф}}^{\text{пр}}$, %, вычисляют по формуле (4), где V_1 — объем рабочего раствора С, см³; $A_{\text{дэф}}$ — массовая доля диэтилфталата в рабочем растворе С, %.

7.7.2.3 Условия хроматографического анализа

Измерения выполняют при следующих условиях:

колонка:	НР-FFAP (США)	ВИТОКАП
температура термостата, °C:		
начальная	60—75 (5—8 мин)	40 (5 с)
программированный нагрев	до 120 (со скоростью 5 °C/мин) до 220 (со скоростью 20 °C/мин)	до 66 (со скоростью 3 °C/мин) до 220 (со скоростью 7 °C/мин)
выдержка при конечной температуре, мин	23	20
температура испарителя (инжектора), °C	220	220
инжектор с делением потока — коэффициент деления потока	50:1	50:1
температура детектора, °C	200—250	190
объемный расход газа-носителя, дм ³ /ч	0,06—0,144	0,065—0,144
объемный расход воздуха, дм ³ /ч	18	20
объемный расход водорода, дм ³ /ч	1,8	2
объем пробы, мм ³	1	1,2

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих аналогичное разделение компонентов.

При проведении анализа необходимо проводить контроль и оценку степени разделения пиков определяемых веществ. Рассчитывают коэффициент разделения.

Коэффициент разделения пиков определяемых веществ R вычисляют по формуле

$$R = \frac{2L}{I_1 + I_2}, \quad (5)$$

где L — расстояние между вершинами пиков на хроматограмме, ед. времени;

I_1, I_2 — ширина основания соседних пиков, ед. времени.

Хроматограммы пригодны для дальнейшей обработки, если $R \geq 0,5$; для пиков пропанола-2 и этанола $R \geq 0,07$.

Если условия разделения не выполняются, рекомендуется провести корректировку коэффициента деления потока в сторону уменьшения количества пробы, вводимой в колонку.

7.7.2.4 Построение градуировочной характеристики

До построения градуировочной характеристики проводят анализ этилового спирта, применяемого для приготовления градуировочных растворов, для учета количества примесей, вносимых со спиртом в градуировочные растворы при их приготовлении. Этиловый спирт (растворитель) хроматографируют три раза при условиях, указанных в 7.7.2.3. Если при анализе детектируются пики определяемых примесей, при этом отношение сигнал (высота пика): шум превышает значение 2:1, построение градуировочной характеристики проводят, как указано в 7.7.2.4.2 (по методу стандартных добавок). В противном случае построение градуировочной характеристики проводят по 7.7.2.4.1.

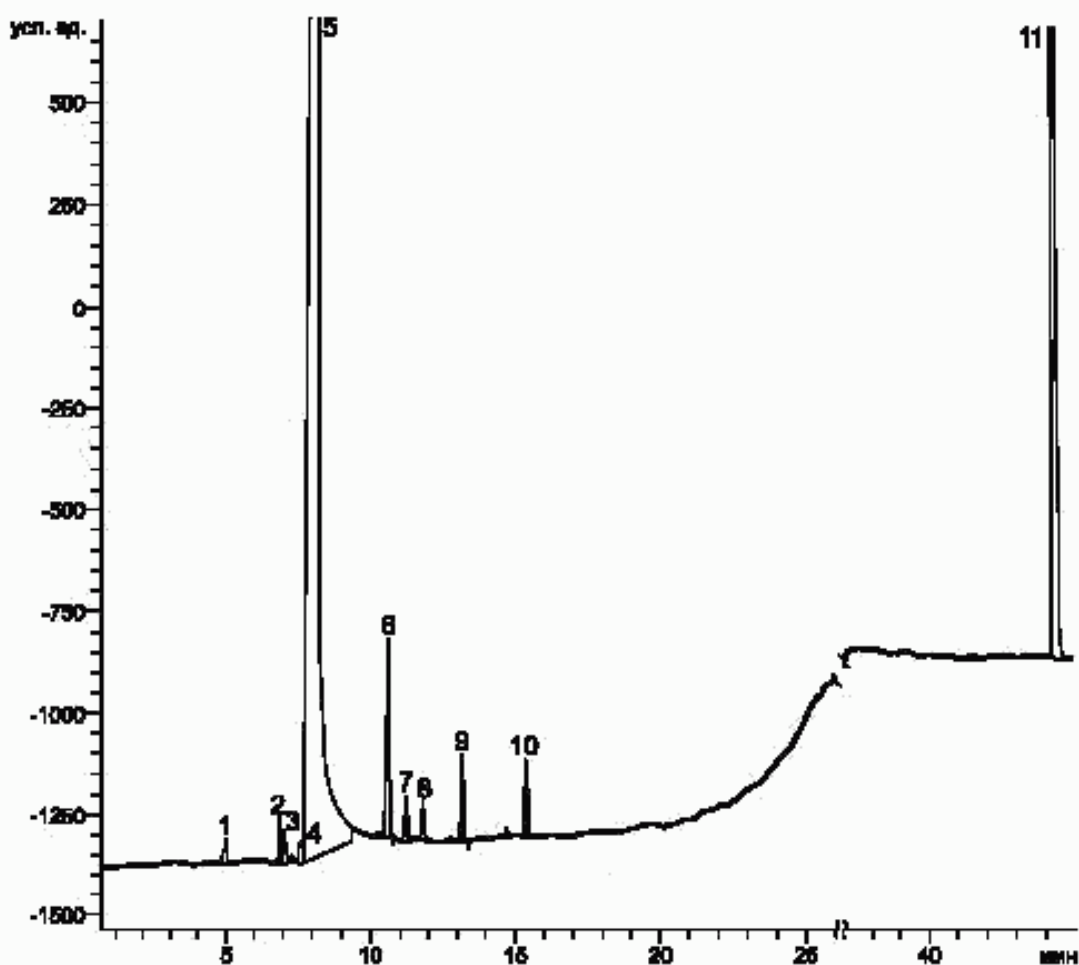
7.7.2.4.1 Для построения градуировочной характеристики проводят анализ не менее трех градуировочных растворов с содержанием определяемого вещества, соответствующим началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций.

Записывают хроматограммы анализа каждого градуировочного раствора, регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Порядок выхода пиков с использованием капиллярной колонки НР-FFAP представлен на рисунке 1. Порядок выхода пиков с использованием капиллярной колонки ВИТОКАП аналогичен.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют три раза при условиях, указанных в 7.7.2.3, усредняя полученные значения площадей пиков и контролируя сходимость результатов измерения d по формуле (14).

Процедуру градуировки повторяют для каждого градуировочного раствора.

Градуировку хроматографа выполняют один раз в 3 месяца в том случае, если за этот период не проводились никакие мероприятия, вызывающие ее изменения.



1 — уксусный альдегид; 2 — этиловый эфир уксусной кислоты; 3 — метиловый спирт; 4 — пропанол-2;
 5 — этиловый спирт; 6 — бутанол-2; 7 — пропанол-1; 8 — кротоновый альдегид; 9 — изобутанол; 10 — бутанол-1;
 11 — диэтилфталат

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма градуировочного раствора

Рассчитывают коэффициенты a и b градуировочного уравнения

$$y_i = a + bc_i \quad (6)$$

где y_i — значение площади пика, усл. ед.;

c_i — массовая концентрация определяемого вещества, мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %.

Расчет коэффициентов a и b осуществляют методом наименьших квадратов по алгоритму, заложенному в компьютерной программе хроматографа, или вычисляют по формулам:

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum c_i}{n} \quad (7)$$

$$b = \frac{n \sum c_j y_j - \sum c_j \sum y_j}{n \sum c_j^2 - \left(\sum c_j \right)^2}, \quad (8)$$

где y_j — среднее значение площади пика j -го градуировочного раствора, усл. ед.;

c_j — массовая концентрация определяемого вещества в j -м градуировочном растворе, мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %;

n — число градуировочных растворов.

7.7.2.4.2 Построение градуировочной характеристики по методу стандартных добавок

Определение проводят по 7.7.2.4.1.

Рассчитывают коэффициенты a и b градуировочного уравнения

$$(y_i - y_0) = a + bc_i, \quad (9)$$

где $(y_i - y_0)$ — разница площадей пиков в градуировочном растворе и спирте-растворителе, усл. ед.;

c_i — массовая концентрация определяемого вещества (стандартная добавка), мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %.

Расчет коэффициентов a и b осуществляют методом наименьших квадратов по алгоритму, заложенному в компьютерной программе хроматографа, или вычисляют по формулам:

$$a = \frac{\sum (y_j - y_0) - b \sum c_j}{n}; \quad (10)$$

$$b = \frac{n \sum c_j (y_j - y_0) - \sum c_j \sum (y_j - y_0)}{n \sum c_j^2 - \left(\sum c_j \right)^2}, \quad (11)$$

где $(y_j - y_0)$ — разница средних значений площадей пиков определяемого вещества в j -м градуировочном растворе и спирте-растворителе, усл. ед.;

c_j — массовая концентрация определяемого вещества (стандартная добавка) в j -м градуировочном растворе, мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %;

n — число градуировочных растворов.

7.7.2.5 Проведение анализа

Анализ пробы спирта выполняют в условиях, приведенных в 7.7.2.3.

Проводят три параллельных определения содержания определяемого вещества в пробе анализируемого спирта.

Определяемые вещества идентифицируют по временам удерживания в соответствии с градуировкой.

7.7.2.6 Обработка результатов

7.7.2.6.1 Обработку результатов измерений проводят с помощью компьютера в соответствии с градуировочными характеристиками.

Массовую концентрацию определяемого вещества C , мг/дм³, или массовую долю диэтилфталата $A_{\text{дэф}}$, %, вычисляют по формулам:

$$C = \frac{y - a}{b}; \quad (12)$$

$$A_{\text{дэф}} = \frac{y - a}{b}, \quad (13)$$

где y — площадь пика определяемого вещества или площадь пика диэтилфталата, усл. ед.;

a , b — коэффициенты градуировочного уравнения.

Полученные значения содержания определяемых веществ усредняют и контролируют сходимость результатов измерения.

Контролируемым параметром является относительный размах измеряемых площадей хроматографических пиков или относительный размах концентраций определяемых веществ. Результат контроля признается положительным при выполнении условия (для $P = 0,95$)

$$\frac{y_{\max} - y_{\min}}{\bar{y}} 100 \leq d, \quad (14)$$

где $y_{\max}$ — максимальная площадь хроматографического пика или максимальная концентрация определяемого вещества, усл. ед.;

$y_{\min}$ — минимальная площадь хроматографического пика или минимальная концентрация определяемого вещества, усл. ед.;

$\bar{y}$ — среднеарифметическое значение площадей хроматографических пиков или концентраций определяемого вещества, полученных при параллельных определениях, усл. ед.;

d — норматив контроля сходимости, %, (таблица 3).

7.7.2.6.2 Результаты измерений определяемых веществ выражают следующим образом:

Уксусный альдегид, этиловый эфир уксусной кислоты, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, кротоновый альдегид — массовая концентрация в пересчете на безводный спирт (мг/дм³).

Диэтилфталат — массовая доля (%).

Метиловый спирт — объемная доля в пересчете на безводный спирт (%).

Объемную долю метилового спирта X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C}{10000 \rho}, \quad (15)$$

где C — массовая концентрация метилового спирта, мг/дм³;

ρ — плотность метилового спирта, г/см³.

Для пересчета на безводный спирт результат умножают на коэффициент Π , вычисляемый по формуле

$$\Pi = 100 : P, \quad (16)$$

где P — объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %;

100 — объемная доля безводного спирта, %.

Массовую концентрацию каждого определяемого вещества X_1 , мг/дм³; массовую долю диэтилфталата X_2 , %; объемную долю метилового спирта X_3 , %, вычисляют по формуле

$$X_1, X_2, X_3 = \bar{X} \pm \frac{\delta \bar{X}}{100}, \quad (17)$$

где $\bar{X}$ — среднеарифметические значения результатов определения массовой концентрации, мг/дм³, массовой доли, %, и объемной доли, %, определяемых веществ соответственно;

δ — границы относительной погрешности результата измерения, %, (таблица 2).

Таблица 2

Наименование определяемого вещества	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Диапазон массовой доли, %	Границы относительной погрешности результата измерения δ , %, (для $P = 0,95$)
Этиловый эфир уксусной кислоты	От 0,7 до 3,2 включ. Св. 3,2 * 18 *	—	±20 ±10
Бутанол-2			
Пропанол-1			
Кротоновый альдегид			
Изобутанол			
Бутанол-1	От 3,5 до 90 включ.	—	±15
Метиловый спирт			
Уксусный альдегид			
Пропанол-2	Св. 3,2 * 18 *	—	±15
Диэтилфталат	—	От 0,07 до 0,16 включ.	±13

Результаты анализа массовых концентраций спиртов $C_3 + C_4$ представляют как сумму массовых концентраций пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, бутанола-2, изобутанола, идентифицированных в образце, (мг/дм³) в пересчете на безводный спирт.

Считают, что кротоновый альдегид отсутствует в анализируемом спирте, если его пик не детектируется или отношение сигнал (высота пика кротонового альдегида) : шум не превышает значение 2:1.

7.7.2.7 Контроль точности результатов измерений

7.7.2.7.1 Контроль правильности построения градуировочной характеристики проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости для всех градуировочных растворов.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия

$$\frac{|X_{\text{изм}} - X_j|}{X_j} 100 \leq L, \quad (18)$$

где $X_{\text{изм}}$ — среднее значение массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %, полученное из градуировочной характеристики;

X_j — массовая концентрация определяемого вещества, мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %, в j -м градуировочном растворе;

L — норматив контроля правильности построения градуировочной характеристики, %.

Значения L в зависимости от диапазона массовой концентрации и массовой доли определяемых веществ приведены в таблице 3.

7.7.2.7.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль проводят не реже одного раза в месяц. Частоту контроля следует увеличить при большой интенсивности работы прибора.

Контроль проводят по свежеприготовленным по 7.7.2.2 градуировочным растворам. Используют два раствора в начале и конце диапазона измерений. Ввод проб в хроматограф осуществляют в соответствии с 7.7.2.3.

Обработку результатов проводят в соответствии с 7.7.2.6.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия

$$\frac{|X_k - X_{\text{изм}}|}{X_k} 100 \leq K, \quad (19)$$

где X_k — массовая концентрация определяемого вещества, мг/дм³, или массовая доля диэтилфталата, %, в контрольном растворе;

$X_{\text{изм}}$ — среднее значение массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %, полученное из градуировочной характеристики;

K — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %.

Значения K в зависимости от диапазона массовой концентрации и массовой доли определяемых веществ приведены в таблице 3.

7.7.2.7.3 Оперативный контроль погрешности

Контроль погрешности результатов измерений проводят с использованием в качестве образцов для контроля государственного стандартного образца ГСО 7869 [16] или аттестованных смесей, значения аттестованных концентраций которых должны находиться в диапазоне массовой концентрации и массовой доли определяемых веществ, указанных в таблице 2.

Норматив контроля погрешности вычисляют по формуле

$$N = \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{100 \Delta_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}}} \right)^2}, \quad (20)$$

где δ — граница относительной погрешности результата измерения, %, (таблица 2);

Δ_{CO} — абсолютная погрешность аттестованного значения массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %, в стандартном образце (СО);

X_{CO} — аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %, в стандартном образце.

Результат контроля погрешности признается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\frac{|\bar{X} - X_{\text{co}}|}{X_{\text{co}}} 100 \leq N, \quad (21)$$

где $\bar{X}$ — среднеарифметическое значение измерений массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %;

X_{co} — аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества, мг/дм³, или массовой доли диэтилфталата, %, в аттестованном или стандартном образце для контроля;

N — норматив оперативного контроля погрешности, %.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности определение повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 3

Наименование определяемого вещества	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Диапазон массовой доли, %	L , %	K , %	d , %
Этиловый эфир уксусной кислоты	От 0,7 до 3,2 включ. Св. 3,2 * 18 *	—	10	13	30
Бутанол-2					
Пропанол-1					
Кротоновый альдегид					
Изобутанол					
Бутанол-1	От 3,5 до 90 включ.	—	6	8	10
Метиловый спирт					
Уксусный альдегид					
Пропанол-2					
Диэтилфталат					
	От 0,7 до 3,2 включ. Св. 3,2 * 18 *	—	15	18	35
	От 3,5 до 90 включ.	—	9	12	20
	—	От 0,07 до 0,16 включ.	5	7	20

8 Транспортирование и хранение

8.1 Спирт транспортируют железнодорожным транспортом в соответствии с правилами перевозок опасных грузов по железным дорогам и правилами перевозок грузов (часть 2, раздел 41); автомобильным транспортом — в соответствии с правилами перевозки опасных грузов автомобильным транспортом.

8.2 Цистерны заполняют с учетом полного использования их вместимости, а также объемного расширения продукта при возможном перепаде температуры в пути следования, но не более грузоподъемности.

8.3 Спирт в транспортной таре перевозят в крытых транспортных средствах, по железной дороге — повагонными или мелкими отправками.

8.4 Продукт, упакованный в транспортную тару вместимостью до 100 дм³ включительно, транспортируют в пакетированном виде. Пакетирование — по ГОСТ 26663.

8.5 Хранение спирта осуществляют в соответствии с инструкцией по приемке, хранению, отпуску, транспортированию и учету этилового спирта, утвержденной в установленном порядке.

9 Гарантии изготовителя

9.1 Изготовитель гарантирует соответствие спирта требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий транспортирования и хранения.

9.2 Гарантийный срок хранения этилового спирта — 1 год со дня изготовления.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

- | | |
|------------------------------------|--|
| [1] ГН 2.2.5.686—98 | Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны |
| [2] МУ № 4470—87 | Газохроматографическое измерение концентраций алифатических спиртов C_1 — C_8 в воздухе рабочей зоны. М. 1988, выпуск XXII, с. 6 |
| [3] Р 2.2.755—99
(приложение 9) | Гигиенические критерии оценки и классификации условий труда по вредности и опасности факторов производственной среды |
| [4] ГН 2.1.6.695—98 | Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест |
| [5] ТУ 25-2021.003—88 | Термометры ртутные стеклянные лабораторные |
| [6] ТУ 51-940—80 | Гелий газообразный |
| [7] ТУ 38.402-62-148—94 | Альдегид уксусный технический |
| [8] ТУ 6-09-667—76 | Эфир этиловый уксусной кислоты |
| [9] ТУ 6-09-783—76 | Пропиловый спирт для хроматографии (пропанол-1) х. ч. |
| [10] ТУ 6-09-4522—77 | Изопропиловый спирт (пропанол-2) для хроматографии х. ч. |
| [11] ТУ 6-09-1708—77 | Бутиловый спирт для хроматографии (бутанол-1) х. ч. |
| [12] ТУ 6-09-664—76 | Втор-бутиловый спирт для хроматографии (бутанол-2; метилэтилкарбинол) х. ч. |
| [13] ТУ 6-09-4354—77 | Изобутиловый спирт (изобутанол, 2-метилпропанол-1) для хроматографии х. ч. |
| [14] ТУ 6-09-1709—77 | Метанол-яд (метиловый спирт) х. ч. |
| [15] ТУ 64-19-134—91 | Диэтилфталат |
| [16] ГСО 7869—2000 | Государственный стандартный образец: состав этилового спирта |

УДК 661.722:006.354

ОКС 71.080.60

Л25

ОКП 24 2101

Ключевые слова: спирт этиловый синтетический ректификованный, спирт этиловый синтетический ректификованный денатурированный, марки А и Б, назначение, маркировка, упаковка, требования безопасности, легковоспламеняющаяся жидкость, охрана окружающей среды, правила приемки, методы анализа, газохроматографический метод, хроматограмма, транспортирование и хранение, гарантии изготовителя

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартыняновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 18.02.2003. Подписано в печать 12.03.2003. Усл. печ. л. 2,32.
Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 000 экз. С 9902. Зак. 207.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102