ГОСТ Р 51762—2001

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая и ликероводочная продукция», Всероссийским научно-исследовательским институтом пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ), Департаментом пищевой, перерабатывающей промышленности и детского питания Минсельхоза РФ

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 15 июня 2001 г. № 236-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ИЗДАНИЕ (март 2006 г.) с Изменением № 1, утвержденным в сентябре 2004 г. (ИУС 12—2004)

© ИПК Издательство стандартов, 2001
© Стандартинформ, 2006

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола

Vodka and ethanol from food raw material.
Gas-chromatographic method for determination of carbonic acids and furfural content

Дата введения 2002—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водку и этиловый спирт из пищевого сырья (далее — спирт) и устанавливает газохроматографический метод определения содержания летучих кислот (уксусной, пропионовой, изомасляной, масляной, изовалериановой, валериановой) и фурфурола с использованием капиллярных колонок.

Диапазон измеряемых массовых концентраций — от 0,5 до 1000 мг/дм^3.

Установленный настоящим стандартом метод в части определения фурфурола в спирте применяют при решении разногласий в оценке качества.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5363—93 Водка. Правила приемки и методы анализа

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10930—74 Фурфурол. Технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

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

ГОСТ 29224—91 (ИСО 386—77) Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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

Издание официальное

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

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

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

Разделы 1, 2 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3 Отбор проб и подготовка образцов

3.1 Отбор проб для анализа водки — по ГОСТ 5363; для анализа спирта — по ГОСТ 5964.

3.2 Готовят образец водки или спирта. Для этого из одной бутылки, направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую содержимым бутылки, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1$см^3$ продукта.

3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец водки или спирта по 3.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4 Анализ образца водки или спирта проводят по 4.4.3.

4 Метод измерений

4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором.

Продолжительность анализа — не более 15 мин.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, пределом детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

Микрошприц вместимостью 1 $мм^3$, 5 $мм^3$ и 10 $мм^3$.

Колба 2—500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Микродозатор одноканальный «CAPP» с переменным объемом 25—200 $мм^3$, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00.

Микродозатор одноканальный «CAPP» с переменным объемом 0,5—10 $мм^3$, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00.

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0 °С—55 °С по ГОСТ 29224.

Микровиалы вместимостью 2 $см^3$ с завинчивающимися крышками и тефлонированной уплотнительной мембраной.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

Колонка газохроматографическая капиллярная HP-FFAP(США) 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм.

Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенным на рисунках 1, 2.

Газ-носитель — азот особой чистоты по ГОСТ 9293. Допускается использовать генераторы азота.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генераторы водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использовать воздушные компрессоры, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Фурфурол по ГОСТ 10930.

Кислота пропионовая [1].

Кислота изомасляная [2].

Кислота масляная [3].

Кислота изовалериановая [4].

Кислота валериановая [5].

Склянка для хранения градуировочной смеси любого типа с пробкой, обеспечивающей герметичность.

Допускается применение других средств измерений, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками и по качеству не хуже указанных.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3 Подготовка к выполнению измерений

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

4.3.2 Кондиционирование капиллярной колонки

4.3.2.1 Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 0,072—0,144 $дм^3$/ч при температуре термостата колонок 180 °С в течение 4 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок.

4.3.2.2 Перед проведением анализов на содержание летучих кислот и фурфурола в спирте и водках проводят кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 180 °С до стабилизации нулевой линии.

4.3.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

4.3.3.2 При отсутствии готовых аттестованных градировочных смесей определяемых веществ в спирте и водке их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % на этиловом ректификованном спирте или на водно-спиртовом растворе этилового ректификованного спирта объемной долей 40 %, используемых в качестве растворителя.

4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок на содержание летучих кислот

Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: уксусную, пропионовую, изомасляную, масляную, изовалериановую, валериановую кислоты.

4.3.3.3.1 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,001 %

4.3.3.3.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят по 0,01 $см^3$ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

4.3.3.3.1.2 Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки этиловым ректификованным спиртом и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин.

4.3.3.3.1.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят по 0,01 $см^3$ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

4.3.3.3.1.4 Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки водно-спиртовым раствором объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин.

4.3.3.3.2 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.3.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.3.1—4.3.3.3.3.2 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.3.3.3.4—4.3.3.3.4.2 **(Исключены, Изм. № 1).**

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок для определения содержания фурфурола

4.3.3.4.1 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,001 %

4.3.3.4.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.1.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4.2 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0005 %

4.3.3.4.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0001 %

4.3.3.4.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4.1—4.3.3.4.3.2 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.3.3.4.4—4.3.3.4.4.2 **(Исключены, Изм. № 1).**

4.3.4 Градуировочные смеси готовят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

4.3.5 Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения — 6 мес.

4.4 Выполнение измерений

4.4.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

температура термостата колонок, °С	130—160
температура испарителя (инжектора), °С	200—220
коэффициент деления потока	40:1

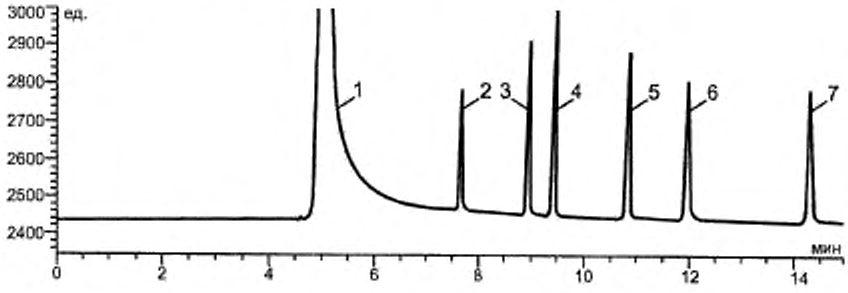
температура детектора, °С	220—250
скорость потока газа-носителя (азот), $дм^3/ч$	0,072—0,144
скорость потока воздуха, $дм^3/ч$	18
скорость потока водорода, $дм^3/ч$	1,8
объем пробы, $мм^3$	0,5—1

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, в том числе с программированием температуры, обеспечивающих разделение веществ, аналогичное приведенным на рисунках 1, 2.

4.4.2 Градуировка хроматографа

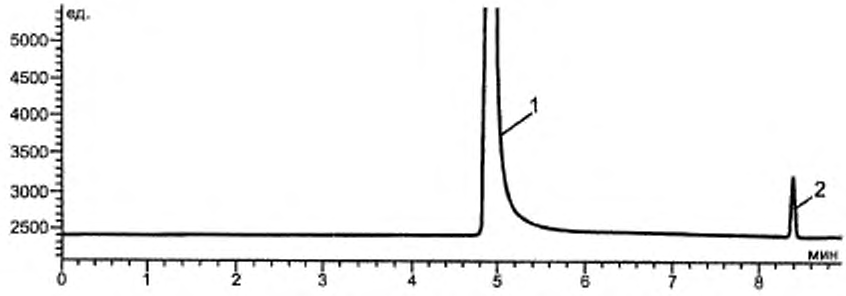
Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций.

Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Измерения выполняют не менее двух раз. Типовая хроматограмма анализа градуировочной смеси на содержание летучих кислот представлена на рисунке 1, на содержание фурфурола — на рисунке 2.



1 — этиловый спирт; *2* — уксусная кислота; *3* — пропионовая кислота; *4* — изомасляная кислота; *5* — масляная кислота; *6* — изовалериановая кислота, *7* — валериановая кислота

Рисунок 1 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси на содержание летучих кислот, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP



1 — этиловый спирт; *2* —фурфурол

Рисунок 2 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси на содержание фурфурола, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP

Градуировочную характеристику получают, обрабатывая полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения.

Для пересчета объемной доли X, %, определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию c, мг/дм^3, используют формулу

$$c = X\,10000\,\rho, \qquad (1)$$

где ρ — плотность данного вещества, г/см^3;

10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм^3.

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели. Значения градуировочного коэффициента заносят в память компьютера.

4.4.3 Анализ образца

Перед проведением анализа образца проводят «холостой» анализ (без ввода образца) в условиях, указанных в 4.4.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки по 4.3.2.2.

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мм^3, 5 мм^3 или 1 мм^3 вводят 1 мм^3 образца водки или спирта и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 4.4.1.

Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси на содержание летучих кислот.

Регистрируют пики в области времени удерживания фурфурола градуировочной смеси на содержание фурфурола. Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2:1.

Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1.

4.4.2, 4.4.3 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.5 Обработка результатов измерений

4.5.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящих в комплект хроматографа персонального компьютера или интегратора в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Диапазоны измеряемых массовых концентраций летучих кислот и фурфурола, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_{rj}, %	Предел повторяемости r_j, % ($P = 0,95$, $n = 2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_{Rj}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % ($P = 0,95$)
Летучие кислоты: уксусная, мг/дм^3	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 1000 »	5 4	15 12	7 6	15 12
пропионовая, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
изомасляная, мг/дм^3	»	»	»	»	»
масляная, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изовалериановая, мг/дм^3	»	»	»	»	»
валериановая, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Фурфурол, мг/дм^3	»	»	»	»	»

* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.5.1а За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации i-го вещества, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формуле

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \le r_i, \qquad (1a)$$

где 2 — число параллельных определений;
C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i-го вещества в анализируемой пробе, мг/дм^3;
r_i — значение предела повторяемости (таблица 1) i-го вещества, %;
100 — множитель для пересчета в проценты.

Если условие приемлемости не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с 4.4.3.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4.5.2 Результаты измерений содержания летучих кислот и фурфурола выражают:

- уксусной, пропионовой, изомасляной, масляной, изовалериановой, валериановой кислот и фурфурола — в миллиграммах на кубический дециметр, в пересчете на безводный спирт.

При пересчете на безводный спирт результаты умножают на коэффициент пересчета П, определяемый по формуле

$$П = 100 : P, \qquad (2)$$

где P — объемная доля этилового спирта в определяемом образце, %;
100 — объемная доля безводного спирта, %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_{icp}, \text{ мг/дм}^3, \ P = 0{,}95, \pm \delta,$$

где C_{icp} — среднеарифметическое n результатов измерений массовой концентрации i-го вещества, признанных приемлемыми, мг/дм^3;
$\pm \delta$ — границы относительной погрешности, % (таблица 1).

В случае, если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1] или выше границ диапазона измеряемых массовых концентраций, предусмотренных настоящим стандартом (таблица 1), результаты представляют в виде $C_{icp} < 0{,}5$ мг/дм^3 или $C_{icp} > 1000$ мг/дм^3 для i-го вещества.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

4.6.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы по 3.1, оставленные на хранение.

4.6.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$:

$$|C_{icp1} - C_{icp2}| \le CD_{i0,95}, \qquad (3)$$

где C_{icp1}, C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3;
$CD_{i0,95}$ — значение критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$CD_{i0,95} = 2{,}77 \cdot 0{,}01 \cdot C_{icp1,2} \sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (3a)$$

где 2,77 — коэффициент критического диапазона для двух параллельных определений по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям массовой концентрации;

σ_{Ri}, σ_{ri} — показатели воспроизводимости и повторяемости (таблица 1) для i-го вещества;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3:

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{cp1} + C_{cp2}}{2}. \qquad (36)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, приводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднее значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.6.1—4.6.3 **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

4.7 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 с применением контрольных карт Шухарта (пример построения их приведен в ГОСТ Р 51698, приложение В).

В связи с единичными случаями присутствия в образцах водки или этилового спирта летучих кислот и фурфурола построение карты Шухарта проводят по результатам определений массовой концентрации 2-пропанола или объемной доли метилового спирта в готовой продукции по 4.7 ГОСТ Р 51698.

При неудовлетворительных результатах контроля: превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения — выясняют и устраняют причины этих отклонений.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с 4.2 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 и по 7.1.1 ГОСТ Р 8.563.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.7.1—4.7.4.2 **(Исключены, Изм. № 1).**

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [6];
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

К работе на газовом хроматографе допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, владеющие техникой газохроматографического анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-1684—72 Пропионовая кислота

[2] ТУ 6-09-1653—86 Изомасляная кислота

[3] ТУ 6-09-530—75 Масляная кислота

[4] ТУ 6-09-2648—78 Изовалериановая кислота

[5] ТУ 6-09-528—75 Валериановая кислота

[6] ПБ 03—576—03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России. М., Изд-во ГУП «Научно-технический центр по безопасности промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ А **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

УДК 663.5.543.06:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9109 9209

Ключевые слова: водка, этиловый спирт, летучие кислоты, уксусная кислота, пропионовая кислота, изомасляная кислота, масляная кислота, изовалериановая кислота, валериановая кислота, фурфурол, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 20.02.2006. Подписано в печать 22.03.2006. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,10. Тираж 140 экз. Зак. 174. С 2610.

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

Изменение № 1 ГОСТ Р 51762—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.09.2004 № 15-ст

Дата введения 2005—03—01

Содержание. Пункты 4.6, 4.7 изложить в новой редакции:

«4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.7 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории».

Раздел 1. Последний абзац исключить.

Раздел 2. Исключить ссылку:

«ГОСТ 29227—91 (ИСО 835—1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования»;

дополнить ссылками:

«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—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 51698—2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».

Пункт 3.3 изложить в новой редакции:

«3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец водки или спирта по 3.2».

Пункт 4.2. Исключить абзацы:

«Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227»;

дополнить абзацами (после второго):

(Продолжение см. с. 34)

«Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 25—200 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847-00.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 0,5—10 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847-00».

Подпункт 4.3.3 изложить в новой редакции; подпункты 4.3.3.3.4, 4.3.3.3.4.1, 4.3.3.3.4.2, 4.3.3.4.4, 4.3.3.4.4.1, 4.3.3.4.4.2 исключить:

«4.3.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

4.3.3.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водке их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % на этиловом ректификованном спирте или на водно-спиртовом растворе этилового ректификованного спирта объемной долей 40 %, используемых в качестве растворителя.

4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок на содержание летучих кислот

Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: уксусную, пропионовую, изомасляную, масляную, изовалериановую, валериановую кислоты.

4.3.3.3.1 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,001 %

4.3.3.3.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

4.3.3.3.1.2 Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки этиловым ректификованным спиртом и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин.

4.3.3.3.1.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

4.3.3.3.1.4 Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки водно-спиртовым раствором объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и выдерживают при температуре 20 °С в течение 25 мин.

(Продолжение см. с. 35)

4.3.3.3.2 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.3.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок для определения содержания фурфурола

4.3.3.4.1 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,001 %

4.3.3.4.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.1.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

(Продолжение см. с. 36)

4.3.3.4.2 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0005 %

4.3.3.4.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0001 %

4.3.3.4.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4».

Подпункт 4.4.2. Формула (1). Экспликацию дополнить словами: «10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм^3».

Подпункт 4.4.3. Четвертый абзац дополнить словами: «Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2:1»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—1».

Подпункт 4.5.1. Второй абзац изложить в новой редакции:

«Диапазоны измеряемых массовых концентраций летучих кислот и фурфурола, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1»;

(Продолжение см. с. 37)

таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости r_c, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, %	Границы относительной погрешности ±δ, % (P = 0,95)
Летучие кислоты: уксусная, мг/дм^3	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	12	6	12
пропионовая, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
изомасляная, мг/дм^3	»	»	»	»	»
масляная, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изовалериановая, мг/дм^3	»	»	»	»	»
валериановая, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Фурфурол, мг/дм^3	»	»	»	»	»

* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.1а:

«4.5.1а За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации i-го вещества, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формуле

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \le r_i , \qquad (1а)$$

где 2 — число параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i-го вещества в анализируемой пробе, мг/дм^3;

r_i — значение предела повторяемости (таблица 1) i-го вещества, %;

100 — множитель для пересчета в проценты.

(Продолжение см. с. 38)

Если условие приемлемости не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с 4.4.3».

Подпункт 4.5.2. Третий, четвертый абзацы исключить.

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.3:

«4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

C_{icp}, мг/дм^3, $P = 0{,}95$, $\pm\delta$,

где C_{icp} — среднеарифметическое n результатов измерений массовой концентрации i-го вещества, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$\pm\delta$ — границы относительной погрешности, % (таблица 1).

В случае, если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1] или выше границ диапазона измеряемых массовых концентраций, предусмотренных настоящим стандартом (таблица 1), результаты представляют в виде $C_{icp}<0{,}5$ мг/дм^3 или $C_{icp}>1000$ мг/дм^3 для i-го вещества».

Пункт 4.6 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.6.1 — 4.6.3:

«4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

4.6.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы по 3.1, оставленные на хранение.

4.6.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$:

$$\left|C_{icp1} - C_{icp2}\right| \le CD_{i0,95}, \qquad (3)$$

где C_{icp1}, C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3;

$CD_{i0,95}$ — значение критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, вычисляют по формуле

(Продолжение см. с. 39)

$$CD_{i0,95} = 2{,}77 \cdot 0{,}01 \cdot C_{i\text{ср}1,2}\sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (3а)$$

где 2,77 — коэффициент критического диапазона для двух параллельных определений по ГОСТ Р ИСО 5725—6;

0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям массовой концентрации;

σ_{Ri}, σ_{ri} — показатели воспроизводимости и повторяемости (таблица 1) для i-го вещества;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{i\text{ср}1,2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3:

$$C_{i\text{ср}1,2} = \frac{C_{\text{ср}1} + C_{\text{ср}2}}{2}. \qquad (3б)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, приводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднее значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725—6».

Пункт 4.7 изложить в новой редакции; подпункты 4.7.1—4.7.4.2 исключить:

«4.7 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725—6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6 с применением контрольных карт Шухарта (пример построения их приведен в ГОСТ Р 51698, приложение В).

В связи с единичными случаями присутствия в образцах водки или этилового спирта летучих кислот и фурфурола построение карты Шухарта проводят по результатам определений массовой концентрации 2-пропанола или объемной доли метилового спирта в готовой продукции по 4.7 ГОСТ Р 51698.

При неудовлетворительных результатах контроля: превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения — выясняют и устраняют причины этих отклонений.

(Продолжение см. с. 40)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51762—2001)

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с 4.2 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 и по 7.1.1 ГОСТ Р 8.563».

Приложение А. Позицию [6] изложить в новой редакции:

«[6] ПБ 03—576—03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России. М., Изд-во ГУП «Научно-технический центр по безопасности промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.».

(ИУС № 12 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru