ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53194— 2008

ВОДКИ И ВОДКИ ОСОБЫЕ

Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта

Издание официальное

БЗ 10—2009/724

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ «ВНИИПБТ» Россельхозакадемии)

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 декабря 2008 г. № 649-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2009

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Отбор проб 2
5 Метод измерения 2
6 Характеристики погрешности измерения и достоверности идентификации 5
7 Контроль точности результатов измерения 5
8 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории 6
9 Требования безопасности 6

Поправка к ГОСТ Р 53194—2008 Водки и водки особые. Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта

В каком месте	Напечатано	Должно быть
С. 1. Дата введения	**2010—01—01**	**2010—07—01**

(ИУС № 5 2010 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКИ И ВОДКИ ОСОБЫЕ

Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта

Vodkas and special vodkas.
Spectral-luminescent method of ethanol identification

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые и устанавливает спектрально-люминесцентный метод определения наличия или отсутствия органических микропримесей, характерных для этилового ректификованного спирта из непищевого сырья, используемого для их приготовления, с целью идентификации спирта.

Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных по установлению происхождения этилового ректификованного спирта, входящего в состав водок и водок особых.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ Р 51999—2002 Спирт этиловый синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежегодно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **водка:** Спиртной напиток, представляющий собой бесцветный водно-спиртовой раствор крепостью 40,0 % — 45,0 %, 50,0 % и 56,0 %, с мягким, присущим водке вкусом и характерным водочным ароматом.

3.2 **особая водка:** Водка крепостью 40,0 % — 45,0 % с подчеркнуто специфическим ароматом и мягким вкусом, получаемыми за счет внесения ингредиентов.

3.3 **идентификация этилового ректификованного спирта, входящего в состав водок (водок особых):** Определение принадлежности к спирту из непищевого сырья по наличию органических микропримесей, характерных для спирта из непищевого сырья, используемого для приготовления водок (водок особых).

3.4 **органические микропримеси:** Следовые количества органических соединений, входящих в состав исходного сырья, ферментов и других материалов, применяемых при приготовлении этилового ректификованного спирта из непищевого сырья.

3.5 **спектр поглощения:** Зависимость оптической плотности исследуемого образца водки (водки особой) от длины волны (или частоты) падающего на образец излучения.

3.6 **спектр возбуждения люминесценции:** Зависимость интенсивности излучения исследуемого образца водки (водки особой) по длинам волн (частотам) возбуждающего излучения при фиксированной длине волны излучаемого образцом света.

3.7 **спектр люминесценции:** Зависимость интенсивности люминесценции исследуемого образца водки (водки особой) по длинам волн (частотам) излучаемого свечения при фиксированной длине волны возбуждающего света.

3.8 **многомерный спектр:** Совокупность оптических спектров поглощения и спектров возбуждения — испускания люминесценции образцов водок (водок особых).

3.9 **мера сходства:** Величина, вычисляемая по формулам (1) — (3).

3.10 **объединенная мера сходства:** Величина, вычисляемая по формуле (4).

4 Отбор проб

Отбор проб для анализа водки и водки особой — по ГОСТ Р 52472.

5 Метод измерения

5.1 Сущность метода

Метод идентификации спирта, входящего в состав водок и водок особых, основан на определении наличия органических микропримесей, поглощающих и испускающих оптическое излучение в спектральном интервале 200—600 нм. Наличие набора характеристических органических микропримесей устанавливается путем сопоставления заданных значений многомерных спектров модельных образцов водно-спиртовых смесей крепостью 40,0 %, приготовленных из синтетического или гидролизного этилового спирта (ГОСТ Р 51999, ГОСТ 18300) и дистиллированной воды (ГОСТ 6709), с измеренным многомерным спектром неизвестного образца водки.

Многомерными спектрами называют совокупность оптических спектров поглощения $A(\lambda)$ и возбуждения-испускания люминесценции $F(\lambda_в, \lambda_и)$. Операция сопоставления состоит в вычислении мер сход-

ства μ_A и μ_F измеренных спектральных распределений $A(\lambda)$ и $F(\lambda_В, \lambda_И)$ с известными спектральными распределениями $A(\lambda, \kappa)$ и $F(\lambda_В, \lambda_И, \kappa)$:

- для спектров поглощения:

$$\mu_A = \frac{1}{1 + \sum_{\lambda_{мин}}^{\lambda_{макс}} \gamma_A(\lambda) \frac{[A(\lambda) - A(\lambda, \kappa)]^2}{\sigma_A^2(\lambda)}}, \quad 0 \le \mu_A \le 1, \tag{1}$$

- для спектров возбуждения люминесценции:

$$\mu_{FB} = \frac{1}{1 + \sum_{\lambda_{В\,мин}}^{\lambda_{В\,макс}} \gamma_{FB}(\lambda_В) \frac{[F(\lambda_В) - F(\lambda_В, \kappa)]^2}{\sigma_F^2(\lambda_В)}}, \quad 0 \le \mu_{FB} \le 1, \tag{2}$$

- для спектров люминесценции:

$$\mu_{FИ} = \frac{1}{1 + \sum_{\lambda_{И\,мин}}^{\lambda_{И\,макс}} \gamma_{FИ}(\lambda_И) \frac{[F(\lambda_И) - F(\lambda_И, \kappa)]^2}{\sigma_F^2(\lambda_И)}}, \quad 0 \le \mu_{FИ} \le 1, \tag{3}$$

где λ — длина волны в спектре поглощения;

$\lambda_В$ — длина волны возбуждающего излучения;

$\lambda_И$ — длина волны испускаемого излучения;

$\kappa = 1, 2, 3, 4, 5$ — индекс имеющегося в базе данных многомерного спектра образца водно-спиртовой смеси крепостью 40,0 %, приготовленной из синтетического или гидролизного этилового спирта (ГОСТ Р 51999, ГОСТ 18300) и дистиллированной воды (ГОСТ 6709);

$\lambda_A(\lambda)$, $\gamma_{FB}(\lambda_В)$ и $\gamma_{FИ}(\lambda_И)$ — коэффициенты идентификационной значимости длин волн λ, $\lambda_В$ и $\lambda_И$ соответственно, необходимые для фильтрации аппаратурных помех используемых спектрометров ($0 \le \gamma_A(\lambda) \le 1$, $0 \le \gamma_{FB}(\lambda_В) \le 1$, $0 \le \gamma_{FИ}(\lambda_И) \le 1$);

$\sigma_A^2(\lambda)$, $\sigma_F^2(\lambda_В)$ и $\sigma_F^2(\lambda_И)$ — дисперсии измеряемых величин $A(\lambda)$, $F(\lambda_В)$ и $F(\lambda_И)$.

Объединенную меру сходства вычисляют по формуле

$$\mu_\kappa = \beta_A \mu_A + \beta_{FB} \mu_{FB} + \beta_{FИ} \mu_{FИ}, \tag{4}$$

где β_A, β_{FB} и $\beta_{FИ}$ — значимости оптических спектров поглощения, возбуждения и испускания люминесценции для идентификации группы микропримесей, $\beta_A + \beta_{FB} + \beta_{FИ} = 1$.

Для имеющейся базы данных $\beta_A = 0{,}38$; $\beta_{FB} = 0{,}24$; $\beta_{FИ} = 0{,}38$. Многомерный спектр неизвестного образца водки относят к тому многомерному спектру водно-спиртовой смеси из $\kappa = 1, 2, 3, 4, 5$, для которого объединенная мера сходства измеренного многомерного спектра с многомерными спектрами известных образцов примет значение больше или равно 0,5.

5.2 Средства измерений, оборудование, материалы

5.2.1 Для измерения спектров поглощения используют сканирующий спектрофотометр с управлением от персонального компьютера, программа управления которым обеспечивает сохранение информации в текстовом формате. Спектрофотометр должен обеспечивать измерение оптической плотности в диапазоне 0—5 при спектральной ширине щели 1 нм с интервалом 0,5 нм. Область сканирования не менее 190—400 нм.

5.2.2 Для измерения спектров возбуждения и испускания люминесценции используют сканирующий спектрофлуориметр с характеристиками:

- минимальный спектральный диапазон возбуждения люминесценции от 200 до 300 нм;
- допускаемая абсолютная погрешность отсчетного устройства установки длин волн не более 0,5 нм;
- допускаемое среднеквадратичное отклонение случайной составляющей погрешности отсчетного устройства установки длин волн не более 0,25 нм;
- отношение сигнал/шум для Рамановского спектра дистиллированной воды при длине волны 340 нм при ширине щелей монохроматоров 10 нм не менее 500:1;
- автоматическая коррекция измеряемого спектра на функцию спектральной чувствительности спектрофотометра;
- наличие режима сохранения информации в виде файла данных в текстовом формате.

Допускается использование спектрофлуориметров с аналогичными характеристиками:
сканирующего спектрофлуориметра Cary Eclipse фирмы VARIAN (ЕС)[1)];
люминесцентного спектрометра LS50B фирмы PerkinElmer (США)[1)];
спектрофлуориметра RF5301(PC) фирмы Shimadzy (Япония)[1)];
абсорбционно-люминесцентного спектрофлуориметра ALS01 — разработчика ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН (Российская Федерация).

5.2.3 Персональная электронно-вычислительная машина (компьютер) для обработки информации и проведения вычислений.

5.2.4 Стандартная оптическая кювета (10 × 10 мм) из кварцевого стекла марки КУ1 для измерения интенсивности люминесценции жидких образцов.

5.2.5 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

5.2.6 Хлопчатобумажная ткань любого типа.

5.3 Условия проведения измерений

Измерение проводят при соблюдении следующих условий:

температура окружающей среды, °С . . . . . от 10 до 35;
относительная влажность воздуха, % . . . . . 65 ± 15;
напряжение переменного тока, В . . . . . 220^{+22}_{-33};
частота, Гц . . . . . 50.

5.4 Подготовка к выполнению измерений

5.4.1 Подготовку спектрофотометра к работе выполняют в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Из анализируемого образца водки или водки особой отбирают пробу объемом от 3 до 5 см^3 для измерения его спектра поглощения.

Пробу помещают в тщательно вымытую кварцевую кювету толщиной 10 мм, предварительно дважды ополоснутую анализируемой водкой или водкой особой.

Перед установкой в кюветное отделение спектрофотометра наружную поверхность кюветы тщательно протирают чистой хлопчатобумажной тканью.

5.4.2 Подготовку спектрофлуориметра к проведению измерений осуществляют по инструкции, приложенной к прибору.

Из анализируемого образца водки или водки особой отбирают пробу объемом от 3 до 5 см^3 для измерения его спектра возбуждения — испускания люминесценции.

Пробу помещают в прилагаемую к спектрофлуориметру чисто вымытую кварцевую кювету, предварительно дважды ополоснутую анализируемой водкой или водкой особой.

Перед установкой в кюветное отделение спектрофлуориметра наружную поверхность кюветы тщательно протирают чистой хлопчатобумажной тканью.

5.5 Выполнение измерений

5.5.1 Измерение спектра поглощения

Помещают в измерительный канал спектрофотометра кювету с анализируемым образцом водки или водки особой.

Устанавливают:
режим измерения — поглощение;
спектральную ширину щели монохроматора — 1 нм;
интервал измерения — 0,5 нм;
скорость сканирования — медленную;
диапазон сканирования — от 190 до 400 нм.

Измеряют суммарный спектр поглощения анализируемого образца водки или водки особой относительно воздуха.

После проведения измерения данные сохраняют в текстовом формате в виде табличного файла с расширением dat.

5.5.2 Измерение спектра возбуждения люминесценции

Кювету с анализируемым образцом водки или водки особой устанавливают в кюветное отделение.

[1)] Информация дана для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение приборов указанных фирм.

Запускают следующий режим измерения:

спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и испускания не более 10 нм;

измерение интенсивности люминесценции проводят при регистрации на длине волны 335 нм при последовательном возбуждении от 200 до 350 нм (шаг сканирования — 2 нм, время накопления сигнала — 2 с).

После проведения измерения данные сохраняют в текстовом формате в виде табличного файла с расширением dat.

5.5.3 Измерение спектра люминесценции

Запускают следующий режим измерения:

спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и испускания не более 10 нм;

измерение интенсивности люминесценции проводят в диапазоне длин волн от 280 до 580 нм, монохроматор возбуждения устанавливают на длину волны 230 нм (шаг сканирования — 2 нм, время накопления сигнала — 2 с).

После проведения измерения данные сохраняют в текстовом формате в виде табличного файла с расширением dat.

Объединенную меру сходства измеренного многомерного спектра с многомерными спектрами для всех известных образцов из базы данных вычисляют по формуле (4) в соответствии с алгоритмом, приведенным в 5.1.

6 Характеристики погрешности измерения и достоверности идентификации

6.1 В случае измерения: 1) поглощения в диапазоне 190—400 нм по 5.5.1; 2) возбуждения с регистрацией люминесценции на длине волны 335 нм в диапазоне 200—350 нм по 5.5.2; 3) люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 230 нм по 5.5.3 относительная погрешность объединенной меры сходства многомерных спектров образцов не более ± 5 %.

6.2 Основные метрологические характеристики метода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений объединенной меры сходства многомерных спектров μ, усл. ед.	Относительное среднеквадратическое отклонение измерений объединенной меры сходства многомерных спектров δ_r, %	Предел повторяемости r, %, при $n = 2$, $P = 0,95$	Уровень значимости, характеризующий достоверность идентификации водок, приготовленных с использованием нелищевого спирта, не более α, %
0—1,00	5	14	0,05

7 Контроль точности результатов измерения

7.1 Контроль относительной погрешности результатов определения объединенной меры сходства $\mu^{\text{б.д}}_{\text{вс.с}} = \beta_A \mu_A + \beta_{FB} \mu_{FB} + \beta_{FИ} \mu_{FИ}$ проводят не реже одного раза в месяц. Контроль проводят путем измерения многомерного спектра водно-спиртовой смеси крепостью 40,0 %, приготовленной из синтетического или гидролизного этилового спирта (ГОСТ Р 51999, ГОСТ 18300) и дистиллированной воды (ГОСТ 6709), и вычисления его объединенной меры сходства с соответствующим многомерным спектром (из пяти, содержащихся в базе данных), полученным для водно-спиртовой смеси, содержащей тот же самый непищевой этиловый спирт. Повторяют измерение многомерного спектра приготовленного образца 26 раз и каждый раз заново вычисляют объединенную меру сходства $\mu^{\text{б.д}}_{\text{вс.с}}$. Относительную погрешность измерения объединенной меры сходства δ, %, вычисляют по формуле

$$\delta = 100 \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^{N} \left[\left\langle \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{N} \mu^{\text{б.д}}_{\text{вс.с}} \right\rangle - \mu^{\text{б.д}}_{\text{вс.с}} \right]^2}}{\left\langle \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{N} \mu^{\text{б.д}}_{\text{вс.с}} \right\rangle}, \quad \text{где } j = 1, 2 \ldots, N = 26. \tag{5}$$

Результат контроля признается удовлетворительным, если выполняется условие $\delta \le 5$ %.

8 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 повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.2) с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (подраздел 4.2) и ГОСТ Р 8.563 (пункт 7.1.1).

9 Требования безопасности

При проведении анализов следует соблюдать:

- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.018, ГОСТ 12.1.019 и требования инструкций по эксплуатации приборов;
- требования пожаробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004;
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования работы с вредными веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.007;
- общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

К выполнению измерений допускаются специалисты, имеющие квалификацию не ниже техника, изучившие инструкцию по эксплуатации спектрофотометра и спектрофлуориметра, требования безопасности, прошедшие обучение и освоившие метод выполнения измерений.

УДК 663.5.543.06:006.354	ОКС 67.160.10 71.080.60	Н79 Л29	ОКСТУ 2401 9109 9209

Ключевые слова: водка, водка особая, определения, идентификация спиртов, органические микропримеси, многомерный спектр, спектр поглощения, спектр возбуждения люминесценции, спектр люминесценции, отбор проб, метод измерения, погрешность, мера сходства, объединенная мера сходства

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *А.С. Черноусова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 02.11.2009. Подписано в печать 14.12.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 300 экз. Зак. 803.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

Поправка к ГОСТ Р 53194—2008 Водки и водки особые. Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта

В каком месте	Напечатано	Должно быть
С. 1. Дата введения	**2010—01—01**	**2010—07—01**

(ИУС № 5 2010 г.)

Поправка к ГОСТ Р 53194—2008 Водки и водки особые. Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта

В каком месте	Напечатано	Должно быть
С. 1. Дата введения	**2010—01—01**	**2010—07—01**

(ИУС № 5 2010 г.)

gost.e-ecolog.ru