ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54896— 2012

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом жиров Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИЖ Россельхозакадемии)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 238 «Масла растительные и продукты их переработки»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 апреля 2012 г. № 52-ст

4 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения (в части методов проверки градуировочных моделей, расчета среднеквадратической ошибки предсказания — RMSEP, стандартной ошибки предсказания — SEP, способов проверки правильности градуировки прибора) международных стандартов:

ИСО 12099:2010 «Корма для животных, зерновые и молотые зерновые продукты. Руководящие указания по применению спектрометрии в ближней инфракрасной области спектра» («Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products. Guidelines for the application of near infrared spectrometry», NEQ);

AOCS Standard Procedure Cd 1e-01 «Определение йодного числа методом спектроскопии в ближней инфракрасной области предварительно калиброванным Фурье-спектрометром с использованием одноразовых кювет» («Determination of Iodine Value by Pre-calibrated FT-NIR with Disposable Vials»);

ASTM E1655 «Стандартная практика многомерного количественного анализа» («Standard practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis»)

5 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, 2012

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 Сущность метода 2
4 Условия проведения измерений 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование 2
6 Подготовка к выполнению измерений 2
7 Выполнение измерений 3
8 Обработка результатов измерений 3
9 Метрологические характеристики метода 4
10 Требования, обеспечивающие безопасность 5
Приложение А (обязательное) Проверка градуировочной модели в соответствии с ИСО 12099:2010, AOCS Cd 1e-01 и ASTM E 1655 6
Библиография 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области

Vegetable oils. Determination of quality and safety indices by near infrared spectroscopy method

Дата введения — 2013—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на растительные масла и устанавливает метод спектроскопии в ближней инфракрасной области для одновременного экспресс-определения следующих показателей качества и безопасности:

- кислотного числа;
- перекисного числа;
- анизидинового числа;
- массовой доли фосфорсодержащих веществ;
- массовой доли эруковой кислоты (для растительных масел из семян крестоцветных);
- массовой доли трансизомеров жирных кислот.

Диапазоны измерений и метрологические характеристики приведены в разделе 9, таблице 1.

Метод также распространяется на определение:

- цветности, массовых долей влаги и летучих веществ и нежировых примесей в случаях, оговоренных в примечаниях 1 и 2 к таблице 1;
- йодного числа с использованием в качестве референтного метода для калибровки прибора любого из методов по ГОСТ 5475.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 12.1.019—2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р 50456—92 (ИСО 662—80) Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания влаги и летучих веществ

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

ГОСТ Р 51487—99 Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа

ГОСТ Р 52062—2003 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ Р 52110—2003 Масла растительные. Методы определения кислотного числа

ГОСТ Р 52465—2005 Масло подсолнечное. Технические условия

ГОСТ Р 52676—2006 Масла растительные. Методы определения фосфорсодержащих веществ

ГОСТ Р 52677—2006 Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот

Издание официальное

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

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 5475—69 Масла растительные. Методы определения йодного числа

ГОСТ 5477—93 Масла растительные. Методы определения цветности

ГОСТ 5481—89 Масла растительные. Методы определения нежировых примесей и отстоя

ГОСТ 11812—66 Масла растительные. Методы определения влаги и летучих веществ

ГОСТ 30418—96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава

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 ежемесячно 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 Сущность метода

Метод основан на регистрации спектров поглощения или трансфлекции (совмещенного пропускания/отражения) анализируемых проб в ближней инфракрасной области (12800—3600 $см^{-1}$) с последующим математическим расчетом значений определяемых показателей. Расчет значений показателей проводят по предварительно разработанным градуировочным моделям.

4 Условия проведения измерений

При подготовке и выполнении измерений в помещении лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды . . . . . от 15 °С до 30 °С;
- относительная влажность воздуха . . . . . не более 90 %;
- напряжение питающей сети . . . . . (220 ± 15) В;
- частота переменного тока . . . . . (50 ± 2) Гц.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование

5.1 Инфракрасный Фурье-спектрометр (ИК-анализатор) ближнего диапазона MPA или MATRIX-I* или аналогичный, пригодный для регистрации спектров пропускания и/или трансфлекции в ближней инфракрасной области, в любом диапазоне, не выходящем за пределы (12800—3600) $см^{-1}$, с индикацией результатов на экране персонального компьютера или дисплее прибора.

5.2 Устройство для термостатирования, обеспечивающее нагрев проб (при отсутствии возможности термостатирования непосредственно в кюветном отделении).

5.3 Кюветы, входящие в комплект прибора.

Допускается применение других средств измерений и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже вышеуказанных.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ Р 52062.

6.2 Подготовка ИК-анализатора к работе

Прибор устанавливают, включают и выводят на режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

---

* Производства Bruker Optics GmbH. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение ИК-анализатора указанной фирмы. Допускаются к использованию аналогичные приборы других производителей.

Рекомендуемые параметры регистрации спектров*:

- температура –50 °С;
- время термостатирования — не менее 30 сек;
- спектральное разрешение:

а) метод поглощения — 8 $см^{-1}$,

б) метод трансфлекции — 16 $см^{-1}$;

- количество сканов — не менее 64.

6.3 Градуировка ИК-анализатора

Градуировка ИК-анализатора состоит из:

- подготовки набора образцов для градуировки;
- подготовки дополнительного набора образцов для проверки градуировки;
- анализа образцов обоих наборов стандартными методами;
- регистрации спектров образцов;
- расчета калибровки (далее по тексту — градуировочной модели), описывающей связь значений показателей со спектральными данными;
- проверки полученной градуировочной модели.

Градуировочные образцы представляют собой образцы растительных масел с известными значениями кислотного, перекисного, анизидинового, йодного чисел, массовых долей фосфорсодержащих веществ, эруковой кислоты, трансизомеров жирных кислот, влаги и летучих веществ, цветности и нежировых примесей, определенными следующими стандартными методами:

методы определения кислотного числа** — по ГОСТ Р 52110;

метод определения перекисного числа — по ГОСТ Р 51487;

метод определения анизидинового числа — по ГОСТ Р 52465, приложение Е;

методы определения фосфорсодержащих веществ — по ГОСТ Р 52676;

метод определения эруковой кислоты — по ГОСТ 30418;

методы определения цветности — по ГОСТ 5477;

методы определения влаги и летучих веществ — по ГОСТ Р 50456 и ГОСТ 11812;

методы определения нежировых примесей — по ГОСТ 5481;

методы определения йодного числа — по ГОСТ 5475;

методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот — по ГОСТ Р 52677.

Для градуировки ИК-анализатора по каждому показателю используют не менее 40 градуировочных образцов. Образцы подбирают таким образом, чтобы значения анализируемого показателя в наборе для градуировки равномерно распределялись по всему диапазону измерений.

Градуировочные модели рассчитывают по спектрам градуировочных образцов с известными значениями определяемых параметров в соответствии с руководством по эксплуатации ИК-анализатора с помощью программного обеспечения (далее ПО), поддерживающего многомерный количественный анализ.

Проверку градуировочной модели выполняют в соответствии с приложением А.

7 Выполнение измерений

Измерение проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации ИК-анализатора любым из следующих методов:

- регистрация спектров пропускания в ближней инфракрасной области;
- регистрация спектров трансфлекции в ближней инфракрасной области.

Анализируемую пробу растительного масла перед измерением хорошо перемешивают. Спектр каждого градуировочного образца регистрируют не менее 3 раз, заполняя кювету для каждого нового измерения.

8 Обработка результатов измерений

8.1 Обработку результатов измерений проводят автоматически при помощи ПО прибора.

8.2 За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов трех единичных измерений (n = 3), выполненных в условиях повторяемости и удовлетворяющих условию приемлемости в соответствии с 9.1.

* Указаны параметры, при которых рассчитаны метрологические характеристики (см. таблицу 1).

** Для целей градуировки необходимо использовать для титрования только спиртовой раствор щелочи.

9 Метрологические характеристики метода

9.1 Приемлемость результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Расхождение между максимальным и минимальным результатами трех единичных измерений, выполненных одним методом, на идентичных анализируемых объектах, в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же оборудования, за короткий промежуток времени, при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений критических диапазонов для $n = 3$, $CR_{0,95}(3)$, приведенных в таблице 1.

9.2 Приемлемость результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между средними значениями результатов измерений, полученными в двух различных лабораториях, выполненных одним методом, на идентичных анализируемых объектах, разными операторами, с использованием различного оборудования, при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений критических разностей $CD_{0,95}$, приведенных в таблице 1.

9.3 Показатели точности и прецизионности

Показатели точности и прецизионности измерений массовой доли контролируемых показателей при $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Диапазон измерений	Границы погрешности ± Δ		Критический диапазон $CR_{0,95}$, ($n = 3$)		Критическая разность $CD_{0,95}$, ($n_1 = n_2 = 3$)	
		Абс.	Отн., %	Абс.	Отн., %	Абс.	Отн., %
Кислотное число, мг КОН/г	До 1,0 включ. Св. 1,0 до 6,0 включ. Св. 6,0	± 0,07 — —	— ± 10 ± 12	0,06 — —	— 7 9	0,12 — —	— 14 18
Перекисное число, мэкв* активного кислорода/кг	До 10,0 включ. Св. 10,0	± 2,0 —	— ± 10	1,5 —	— 7	3,0 —	— 14
Анизидиновое число	До 3,0 включ. Св. 3,0	± 0,5 —	— ± 15	0,4 —	— 10	0,8 —	— 20
Массовая доля фосфора, мг/кг	До 10,0 включ.** Св.10,0 до 20,0 включ. Св. 20,0	—	± 80 ± 40 ± 15	—	— 30 10	—	— 60 20
Массовая доля эруковой кислоты, %	До 5,0 включ. Св. 5,0	—	± 20 ± 7	—	15 5	—	30 10
Массовая доля трансизомеров жирных кислот, %	До 2,5 включ.	0,30	—	0,2	—	0,4	—

* По ГОСТ Р 51487—99 1 ммоль ($^1/_2$ O)/кг соответствует 1 мэкв активного кислорода/кг.

** В связи с большой погрешностью измерения метод для этого диапазона следует использовать только для текущего контроля производства.

Примечания

1 Особенности определения цветности растительных масел связаны с большой субъективностью стандартного метода визуальной оценки этого показателя по ГОСТ 5477, чем вызвана значительная погрешность измерения. Кроме того, градуировку прибора можно также осуществлять по результатам, полученным альтернативными методами определения цветности (например, по Ловибонду).

2 Значительная погрешность измерения массовых долей влаги и летучих веществ и нежировых примесей обусловлена чрезвычайно узким диапазоном абсолютных значений этих показателей. Определение этих показателей рекомендуется только для текущего контроля производства.

9.4 Проверка приемлемости измерений

9.4.1 Проверка приемлемости измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (три параллельных определения, $n = 3$), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.2.3), ориентируясь на значения, приведенные в таблице 1.

Результаты измерений считаются приемлемыми при условии:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95}, \quad (1)$$

где X_{max} и X_{min} — максимальное и минимальное значения из трех параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости;

$CR_{0\,95}(3)$ — критический диапазон для $n = 3$.

Если данное условие не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.2.3).

9.4.2 Проверка приемлемости измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости в двух лабораториях ($m = 2$), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.2.1), ориентируясь на значения, приведенные в таблице 1.

Результаты измерений считаются приемлемыми при условии:

$$|X_1' - X_2'| \le CD_{0,95}, \quad (2)$$

где X_1', X_2' — значения двух измерений, полученные в двух лабораториях в условиях воспроизводимости;

$CD_{0\,95}$ — критическая разность.

Если данное условие не выполняется, то проводят процедуры в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3.).

10 Требования, обеспечивающие безопасность

10.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования:

- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004 и быть оснащено средствами пожаротушения в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.009;
- при выполнении измерений необходимо соблюдать требования электробезопасности при работе с электрооборудованием в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019.

10.2 Требования к квалификации оператора

К работе на ИК-анализаторе допускается персонал, прошедший обучение на рабочем месте.

Приложение А
(обязательное)

Проверка градуировочной модели в соответствии с ИСО 12099:2010, AOCS Cd 1e-01 и ASTM E 1655

А.1 Оценка градуировочной модели — *Градуировка*

Критериями приемлемости градуировочной модели являются:

- при визуальной оценке графика регрессии: данные находятся в пределах 95 % доверительного интервала, равномерное покрытие точками (образцами) всего рабочего диапазона градуировки;
- при визуальной оценке графика разница/истинные значения: все точки произвольно располагаются возле линии $y = 0$;
- количество точек, далеко отстоящих от основного массива, или количество «выбросов» ≤ 5 %;
- коэффициент детерминации (R^2) ≥ 90;
- среднеквадратическая погрешность перекрестной проверки (RMSECV) или среднеквадратическая погрешность оценки (RMSEE) должна находиться в пределах воспроизводимости стандартного метода. Расчет погрешности проводится ПО автоматически с выведением результатов на дисплей.

Оценку градуировочной модели проводят непосредственно после ее построения. В случае, если градуировочная модель признана неприемлемой, необходимо выявить ошибки, проанализировать и исправить их.

Причинами ошибок могут быть:

- случайные ошибки при выполнении анализа стандартным методом;
- недостаточное количество градуировочных образцов для конкретного показателя,
- недостаточное количество образцов, представительных для конкретного показателя.

А.2 Оценка градуировочной модели — *Проверка (Валидация) с использованием внутренних проверочных образцов*

При достаточном количестве градуировочных образцов (не менее 100 образцов) проводят проверку градуировки с использованием набора внутренних проверочных образцов.

Критериями приемлемости градуировочной модели по результатам валидации являются:

- при визуальной оценке графика разница/истинные значения: все точки произвольно располагаются возле линии $y = 0$;
- количество «выбросов» < 5 %;
- значение систематической погрешности должно быть близким к нулю;
- приемлемое соотношение среднеквадратической погрешности предсказания (RMSEP) и среднеквадратической погрешности оценки градуировки (RMSEE) должно удовлетворять требованию RMSEP/RMSEE ≤ 1,5;
- среднеквадратическая погрешность предсказания (RMSEP) находится в пределах воспроизводимости стандартного метода.

Проверку градуировки проводят непосредственно при выполнении градуировки.

А.3 Оценка градуировочной модели — *Внешняя Проверка (на образцах, не участвовавших в построении градуировки)*

Количество тестовых образцов для *внешней проверки* градуировочной модели должно быть не менее 10. Образцы для проверки градуировочной модели не должны входить в основной набор градуировочных образцов. Значения показателей в образцах для проверки должны быть определены методами, указанными выше. Подготовка и анализ проверочных образцов проводятся в тех же условиях, которые использовались для градуировки.

Оценку неопределенности измерений и правильности (точности) проводят также при помощи ПО. ПО автоматически проводит расчет стандартной ошибки SEP, выявляя степень близости результатов к опорным значениям, с выведением результатов по всем показателям на дисплей управляющего компьютера. Значение стандартной ошибки SEP для группы тестовых образцов должно быть сопоставимым со значением среднеквадратической погрешности градуировки RMSEP или RMSECV. SEP ~ RMSEP.

Проверку проводят непосредственно после выполнения градуировки, а в дальнейшем — периодически в соответствии с порядком, установленным пользователем.

А.4 Пример градуировочных моделей приведен в таблице А.1

Таблица А.1 — Пример градуировочных моделей

Наименование показателя	Единица измерения	Количество образцов в градуировке	Диапазон значений	R^2, %	RMSEP	SEP
Кислотное число	мг КОН/г	623	0,05—5,29	99,57	0,09	0,07
Перекисное число	мэкв. активного кислорода/кг	492	0,06—302,5	98,94	3,88	4,51
Анизидиновое число	у. е.	169	0,6—8,56	63,59*	0,82	1,03
Йодное число (по Вийсу)	% J_2	576	0,1—186	99,9	0,90	0,92
Массовая доля фосфоросодержащих веществ	мг/кг	125	10—400	97,69	14,2	11,4
Массовая доля трансизомеров жирных кислот	%	243	0—2,6	93,2	—/0,17	0,21
Массовая доля эруковой кислоты	%	142	0,41—26,5	99,77	—/0,21	0,162
* В данной градуировочной модели диапазон значений недостаточен для достижения коэффициента детерминации, равного 90 %.						

Библиография

[1] № 90-ФЗ от 24.06.2008 Федеральный закон «Технический регламент на масложировую продукцию»

УДК 665.335.4.001.4:006.354 ОКС 67.200.10 Н69 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: масла растительные, метод спектроскопии в ближней инфракрасной области, определение показателей качества и безопасности, кислотное число, перекисное число, анизидиновое число, фосфорсодержащие вещества, эруковая кислота, цветность, влага и летучие вещества, нежировые примеси, йодное число, массовая доля трансизомеров жирных кислот, условия проведения измерений, подготовка к выполнению измерений, выполнение измерений, обработка результатов измерений, метрологические характеристики метода, требования, обеспечивающие безопасность

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 16.10.2012. Подписано в печать 03.12.2012. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,40.
Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 185 экз. Зак. 1070.

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.

gost.e-ecolog.ru