МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32070—
2013**

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 7 июня 2013 г. № 43)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 июня 2013 г. № 337-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32070—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Ноябрь 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

В Российской Федерации 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 Отбор проб и подготовка образцов . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Требования безопасности . . . 2
6 Требования к условиям измерений . . . 2
7 Требования к средствам измерений, аппаратуре, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам . . . 3
8 Подготовка к выполнению измерений . . . 3
9 Приготовление градуировочных смесей . . . 4
10 Выполнение измерений . . . 6
11 Обработка результатов измерений . . . 7
12 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . . 9
13 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории . . . 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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 — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые (далее — водки), спирт этиловый ректификованный 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 составляет от 0,9 до 15 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 12.1.010 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

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

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5962 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10930 Реактивы. Фурфурол. Технические условия

ГОСТ 12712 Водки и водки особые. Общие технические условия

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

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

ГОСТ 30536—2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

ГОСТ 32035 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 32036 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

Издание официальное

ГОСТ ИСО 5725-1—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения[1)]

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике[2)]

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий[3)]

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб и подготовка образцов

3.1 Отбор проб для анализа водки — по ГОСТ 32035, для анализа спирта — по ГОСТ 32036.

3.2 Подготавливают образец водки или спирта. Для этого из пробы водки или спирта, отобранной по 3.1, в микровиалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую испытуемой пробой, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ продукта.

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

3.4 Анализ образца водки или спирта проводят по 10.3.

4 Сущность метода

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

Продолжительность анализа — не более 15 мин.

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- 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 следует проводить 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.

6 Требования к условиям измерений

Подготовку проб и измерения проводят в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении от 84 до 106 кПа, относительной влажности воздуха от 30 % до 80 %, частоте переменного тока (50 ± 1) Гц, напряжении в сети (220 ± 5) В.

[1)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002.

[2)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

[3)] Действует ГОСТ ISO/IEC 17025—2019.

7 Требования к средствам измерений, аппаратуре, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам

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

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

Колба 2—500—2 по ГОСТ 1770.

Колба 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2—2—100 по ГОСТ 29169.

Пипетка 2—2—1 по ГОСТ 29169.

Микродозатор с переменным объемом 0,5—10 $мм^3$, относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более ± 2,5 %.

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

Термометры жидкостные стеклянные ценой деления 0,2 °С по ГОСТ 28498.

Компьютер, имеющий программное обеспечение.

Колонка газохроматографическая капиллярная с нанесенной жидкой фазой — полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0,52 мкм. Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенным на рисунках 1, 2.

Газ-носитель — азот о. ч. 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 5962.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Фурфурол по ГОСТ 10930.

Кислота пропионовая, массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Кислота изомасляная, массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Кислота масляная, массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Кислота изовалериановая, массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Кислота валериановая, массовой долей основного вещества не менее 99 %.

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

Допускается применение других средств измерений, оборудования, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими, техническими характеристиками и по качеству не ниже указанных.

8 Подготовка к выполнению измерений

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

8.2 Кондиционирование капиллярной колонки

8.2.1 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 базовой линии при рабочей температуре термостата колонок.

8.2.2 Перед проведением анализов на содержание летучих кислот и фурфурола в спирте и водках проводят кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 180 °С до стабилизации базовой линии, не отсоединяя колонку от детектора.

9 Приготовление градуировочных смесей

9.1 Прибор градуируют по аттестованным градуировочным смесям методом абсолютной градуировки.

9.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водке их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее указанной для этих веществ в разделе 7 на этиловом спирте или на водно-спиртовом растворе этилового спирта объемной долей 40 %, используемых в качестве растворителя.

9.3 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок для определения содержания летучих кислот

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

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

9.3.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и микродозатором вносят по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

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

9.3.1.3 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа спирта объемной долей веществ 0,001 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.3.1.4 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 % и микродозатором вносят по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

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

9.3.1.6 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа водок объемной долей веществ 0,001 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

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

9.3.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 9.3.1.1. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.2.

9.3.2.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа спирта объемной долей веществ 0,0005 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.3.2.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 9.3.1.4. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.5.

9.3.2.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа водок объемной долей веществ 0,0005 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

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

9.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 9.3.1.1. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.2.

9.3.3.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа спирта объемной долей веществ 0,0001 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.3.3.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 9.3.1.4. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.5.

9.3.3.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси летучих кислот для анализа водок объемной долей веществ 0,0001 % для каждого вещества составляет ± 2 % при P = 0,95.

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

9.4.1 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,001 %

9.4.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.2.

9.4.1.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей фурфурола 0,001 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.4.1.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 % и микродозатором вносят 0,01 см^3 фурфурола. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.5.

9.4.1.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей фурфурола 0,001 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.4.2 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0005 %

9.4.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 9.4.1.1. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.2.

9.4.2.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей фурфурола 0,0005 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.4.2.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 9.4.1.3. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.5.

9.4.2.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей фурфурола 0,0005 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.4.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,0001 %

9.4.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—250 см^3 этилового спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси объемной долей фурфурола 0,001 %, приготовленной по 9.4.1.1. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.2.

9.4.3.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей фурфурола 0,0001 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.4.3.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200—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 9.4.1.3. Далее повторяют процедуры по 9.3.1.5.

9.4.3.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей фурфурола 0,0001 % составляет ± 2 % при P = 0,95.

9.5 Градуировочные смеси готовят при температуре окружающего воздуха (20 ± 2) °С в вытяжном шкафу.

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

10 Выполнение измерений

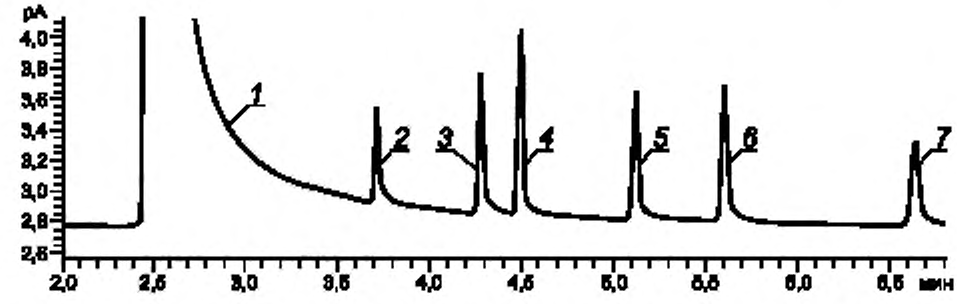
10.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:
- температура термостата колонок, °С.....130—160;
- температура испарителя (инжектора), °С.....200—220;
- коэффициент деления потока .....20 : 1;
- температура детектора, °С .....220—250;
- скорость потока газа-носителя (азот), 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 приведенному на рисунках 1, 2.

10.2 Градуировка хроматографа

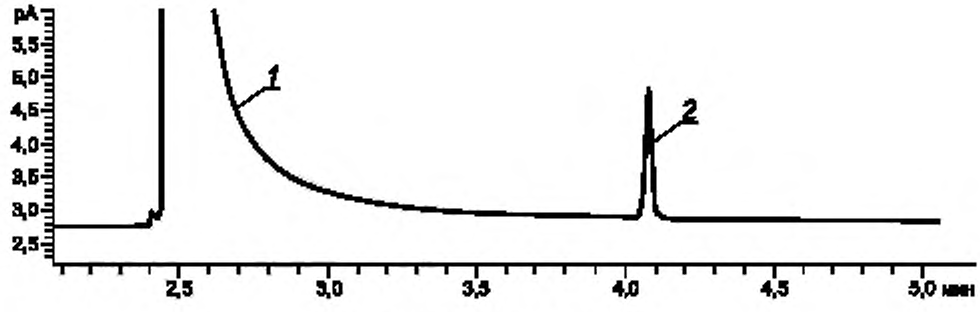
Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций.

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



1 — этиловый спирт, *2* — фурфурол

Рисунок 2 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси на содержание фурфурола

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

$$C = X \cdot 10000 \cdot \rho, \quad (1)$$

где 10000 — множитель для пересчета объемной доли в массовую концентрацию;

ρ — плотность данного вещества, г/см^3.

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели.

Градуировку хроматографа проводят при смене хроматографической колонки, градуировочных смесей, после проведения ремонтных работ.

10.3 Проведение анализа образца

Перед проведением анализа образца проводят «холостой» анализ (без ввода образца) в условиях, указанных в 10.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки по 8.2.2.

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10, 5 или 1 мм^3 вводят 1 мм^3 образца водки или спирта и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 10.1.

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 по ГОСТ ИСО 5725-1—2003 (пункт 3.14).

Если измеренная концентрация анализируемых веществ в пробах спирта или водки превышает верхнюю границу диапазона измерений (см. таблицу 1), пробу разбавляют не более чем в 10 раз спиртом или водно-спиртовым раствором. Коэффициент разбавления учитывают при расчете массовой концентрации анализируемых веществ.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящего в комплект хроматографа персонального компьютера в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

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

Таблица 1

Определяемое вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости r, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Летучие кислоты: уксусная, мг/дм^3 пропионовая, мг/дм^3 изомасляная, мг/дм^3 масляная, мг/дм^3 изовалериановая, мг/дм^3 валериановая, мг/дм^3 Фурфурол, мг/дм^3	От 0,9 до 15 включ.	5	15	7	15

* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.

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

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

где 2 — число параллельных определений;

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

r_i — значение предела повторяемости (см. таблицу 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 10.3.

11.3 Результат измерений содержания микропримесей представляют в виде

$$C_{i\text{ср}} \pm \Delta_{ic}\ (P = 0{,}95),\ \text{мг/дм}^3,$$

где $C_{i\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации i-го вещества, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$\pm \Delta_{ic}$ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3.

11.4 Значение абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества $\pm \Delta_{ic}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$\pm \Delta_{ic} = \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_{i\text{ср}}, \qquad (3)$$

где 0,01 — множитель для пересчета процентов в доли единицы;

$\pm \delta_i$ — границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации i-го вещества, % (см. таблицу 1).

11.5 Значения абсолютной погрешности должны содержать не более двух значащих цифр, при этом числовое значение результата измерений $C_{i\text{ср}}$ после округления должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности.

В случае, если содержание вещества ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2 : 1] или выше границ диапазона измерений, установленных в таблице 1, результаты представляют в виде:

$C_{i\text{ср}} < 0{,}9$ мг/дм^3 или $C_{i\text{ср}} > 15$ мг/дм^3 — для массовой концентрации i-го вещества.

Результаты измерений содержания летучих органических кислот и фурфурола, признанных приемлемыми в соответствии с 11.2, в документах, предусматривающих их использование, представляют в пересчете на безводный спирт.

Для пересчета на безводный спирт результаты измерений умножают на коэффициент пересчета П по формуле

$$C_{i\text{б.с}} = C_{i\text{ср}} \cdot \text{П}, \qquad (4)$$

где $C_{i\text{б.с}}$ — массовая концентрация i-го вещества, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

П — коэффициент пересчета, определяемый по формуле

$$\text{П} = 100 : P, \qquad (5)$$

где 100 — объемная доля безводного спирта, %;

P — объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %, определяемая по ГОСТ 5962 — для спирта и по ГОСТ 12712 — для водки.

11.6 Результаты измерений содержания летучих кислот и фурфурола в пересчете на безводный спирт представляют в виде

$$C_{i\text{б.с}} \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_{i\text{б.с}}. \qquad (6)$$

12 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

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

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

12.3 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 10.3 и разделом 11, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$ по формуле

$$|C_{i\text{ср}1} - C_{i\text{ср}2}| \le CD_{i\,0,95}, \tag{7}$$

где $C_{i\text{ср}1}$, $C_{i\text{ср}2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с разделом 11;

$CD_{i\,0,95}$ — значение критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, вычисляемое по формуле

$$CD_{i0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{i\text{ср}1,\,2} \sqrt{\sigma^2_{R_i} - \sigma^2_{r_i} / 2}, \tag{8}$$

где 2,77 — коэффициент критического диапазона для двух параллельных определений по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 4.1.2);

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

σ_{Ri}, σ_{ri} — показатели воспроизводимости и повторяемости (см. таблицу 1) i-го вещества;

$C_{i\text{ср}1,\,2}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации i-го вещества, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, вычисляемое по формуле

$$C_{i\text{ср}1,\,2} = \frac{C_{i\text{ср}1} + C_{i\text{ср}2}}{2}. \tag{9}$$

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 ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3.3). При разногласиях руководствуются ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3.4).

13 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 6.2.3) и контроля стабильности показателя правильности по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункты 6.2.4 или 6.2.5) 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 ИСО/МЭК 17025—2009 (пункт 4.2).

При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют и устраняют причины этих отклонений.

Примеры построения карты Шухарта для контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности — по ГОСТ 30536—2013 (приложение В).

Контроль стабильности показателя правильности результатов измерений проводят с использованием в качестве образца для контроля одного из образцов аттестованных градуировочных смесей, приготовленных по 9.3—9.4, и не используемого при градуировке хроматографа в соответствии с 10.2.

Примеры построения карты Шухарта для контроля стабильности показателя правильности — по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункты 6.2.4.3 или 6.2.5.3).

УДК 663.5.543.06:006.354 МКС 67.160.10

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

Редактор *Н.Е. Рагузина*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 04.11.2019. Подписано в печать 26.11.2019. Формат 60 × 84 $^{1}/_{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,30.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,

117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru