ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55761— 2013

ЗАМЕСЫ, СУСЛО, БРАЖКА ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Определение массовой концентрации катионов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом 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 8 ноября 2013 г. № 1518-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

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 Отбор и подготовка проб . . . 3
5 Требования безопасности . . . 3
6 Требования к условиям выполнения измерений . . . 3
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы . . . 3
8 Подготовка к выполнению измерений . . . 4
9 Выполнение измерений . . . 5
10 Обработка результатов измерений . . . 6
11 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории . . . 8
Приложение А (обязательное) Приготовление рабочего раствора электролита для определения массовой концентрации катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа полупродуктов спиртового производства и воды, используемой в спиртовом производстве . . . 9
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления градуировочных растворов катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа полупродуктов спиртового производства и воды, используемой в спиртовом производстве . . . 10
Библиография . . . 13

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЗАМЕСЫ, СУСЛО, БРАЖКА ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Определение массовой концентрации катионов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза

Batches, sugar mash, brew from food raw material. Determination of mass concentration of cations, anions of non-organic and organic acids by capillary electrophoresis method

Дата введения — 2015—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на замесы, сусло, бражку из пищевого сырья (далее — полупродукты спиртового производства) и устанавливает экспресс-метод капиллярного электрофореза, обеспечивающий одновременное определение массовой концентрации катионов (аммония, калия, натрия, кальция, магния, марганца, стронция, лития, бария, этаноламина, пропиламина), анионов неорганических кислот (хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов, фторидов, фосфатов), анионов органических кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, винной, яблочной, лимонной, гликолевой, молочной, бензойной, янтарной, фумаровой) — формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов.

Метод применяют для анализа отходов спиртового производства (лютерной воды, барды), питательных сред, воды на различных стадиях водоподготовки для использования в спиртовом производстве с целью измерений массовой концентрации вышеуказанных ионов.

Метод применяют для определения жесткости воды, используемой в спиртовом производстве.

Диапазон измеряемых массовых концентраций катионов, анионов неорганических и органических кислот в полупродуктах спиртового производства и воде от 0,5 до 20,0 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) выполнения измерений

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

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 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 52029—2003 Вода. Единица жесткости

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

Издание официальное

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. Пожаро-взрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 612—75 Реактивы. Марганец (II) хлористый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4140—74 Реактивы. Стронций хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4197—66 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4209—77 Реактивы. Магний хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5817—77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия

ГОСТ 6341—75 Реактивы. Кислота янтарная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10521—78 Реактивы. Кислота бензойная. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 20301—74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 22180—76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на разделении катионов, анионов вследствие их различной электрофоретической подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в электролите под воздействием электрического поля с последующей регистрацией кондуктометрическим детектором.

4 Отбор и подготовка проб

4.1 Отбор проб для анализа полупродуктов спиртового производства — по [1] (подразделы 6.2.1, 7.2.1, 12.1.1, 13.4). Отбор проб для анализа воды при контроле технологических процессов водоподготовки — по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593 (подраздел 4.1.7) с использованием емкости из полимерного материала.

4.2 Отобранные пробы полупродуктов спиртового производства по 4.1 фильтруют через мешочный фильтр из плотной ткани, фильтрат собирают в цилиндр, возвращая первые порции снова на фильтр до получения прозрачного раствора, или центрифугируют.

При необходимости отделения взвесей в отобранных пробах полупродуктов после фильтрации или в пробах воды, отобранных по 4.1, пробы пропускают через сухой бумажный фильтр в сухую посуду, отбрасывая первую порцию фильтрата объемом 5—10 $см^3$.

4.3 Подготавливают анализируемую пробу полупродукта спиртового производства или анализируемую пробу воды. Для этого в виалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую пробой полупродукта спиртового производства или пробой воды, микродозатором вместимостью 1—5 $см^3$ вносят 1 $см^3$ пробы полупродукта спиртового производства, подготовленной по 4.2, или пробы воды, отобранной по 4.1, подготовленной по 4.2 и направленной в лабораторию для проведения измерений.

4.4 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы (полупродукта спиртового производства или воды), направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят пробу полупродукта спиртового производства (или пробу воды) по 4.3.

4.5 Анализ полупродукта спиртового производства или воды проводят по 9.3.

5 Требования безопасности

При работе с системой капиллярного электрофореза следует соблюдать:

- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.018, ГОСТ Р 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора;
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования пожаробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007.

К работе с системой капиллярного электрофореза допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, владеющие навыками проведения анализа методом капиллярного электрофореза и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 Требования к условиям выполнения измерений

Подготовку проб и измерения проводят в следующих лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха . . . . . (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление . . . . . от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность . . . . . от 30 % до 80 %;
- частота переменного тока . . . . . (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети . . . . . (220 ± 1) В.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

7.1 Средства измерений

Система капиллярного электрофореза с диапазоном измерений рабочего напряжения от –30 до 30 кВ, системой поддержания рабочей температуры капилляра, оснащенной кварцевым капилляром длиной не менее 120 см и внутренним диаметром 50—75 мкм, кондуктометрическим детектором и компьютером со специальным программным обеспечением для обработки электрофореграмм (далее — прибор).

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов с аттестованными значениями массовой концентрации 1 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 % при $P = 0,95$:

- сульфатов (ГСО 6393—93);
- хлоридов (ГСО 6687—93);
- нитратов (ГСО 6696—93);
- фторидов (ГСО 7789—2000);
- нитритов (ГСО 7792—2000);
- фосфатов (ГСО 7021—93);
- бария (ГСО 7760—2000);
- марганца (ГСО 7762—2000);
- магния (ГСО 7767—2000);
- калия (ГСО 7771—2000);
- кальция (ГСО 7772—2000);
- натрия (ГСО 7775—2000);
- лития (ГСО 7780—2000);
- стронция (ГСО 7783—2000);
- аммония (ГСО 7786—2000).

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 мг.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 1—5 см^3.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 0,1—1см^3.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 0,005—0,050 см^3.

Колбы мерные 1(2)-25 (50, 100, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

7.2 Вспомогательное оборудование

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

Фильтры бумажные обеззоленные типа «синяя лента» или фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм.

Фильтр мешочный из плотной ткани.

Цилиндр из полимерного материала вместимостью 100 см^3.

Емкости из полимерного материала с плотно завинчивающимися крышками вместимостью 20, 50, 100, 1000 см^3, подготовленные по ГОСТ Р 51592.

Виалы из полимерного материала вместимостью 2 см^3.

7.3 Реактивы и материалы

Кислота уксусная по ГОСТ 61, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч. д. а.

Кислота винная по ГОСТ 5817, х. ч.

Кислота янтарная по ГОСТ 6341, х. ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода деионизированная (вода дистиллированная по ГОСТ 6709, пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20301) с электрическим сопротивлением не менее 18,2 мОм.

Кислота бензойная по ГОСТ 10521, х. ч.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х. ч.

Этаноламин гидрохлорид массовой долей основного вещества не менее 98 %.

Пропиламин гидрохлорид массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Монтаж, наладку и вывод прибора на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2 Приготовление раствора гидроксида натрия (NaOH) молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 для промывки капилляра

4,0 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 50—60 см^3 деионизированной воды и доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полиэтилена с плотно завинчивающейся крышкой при температуре (20 ± 5) °С — не более 2 мес.

8.3 Подготовка капилляра к работе

8.3.1 Подготовку нового капилляра к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации системы капиллярного электрофореза.

Уровни жидкости в виалах с электролитом на входе и выходе капилляра должны быть одинаковыми, через каждые пять анализов их наполняют одинаковым объемом свежего электролита, приготовленного по А.3 (приложение А).

Не допускается перетекание жидкости из виалы для слива в прибор.

8.3.2 Ежедневно перед началом работы капилляр промывают электролитом, приготовленным по А.3 (приложение А), в течение 30 мин.

По окончании работы капилляр промывают раствором гидроксида натрия, приготовленным по 8.2, в течение 15 мин. После промывки концы капилляра опускают в виалы с деионизированной водой.

8.4 Приготовление градуировочных растворов и электролита

Приготовление электролита проводят в соответствии с приложением А.

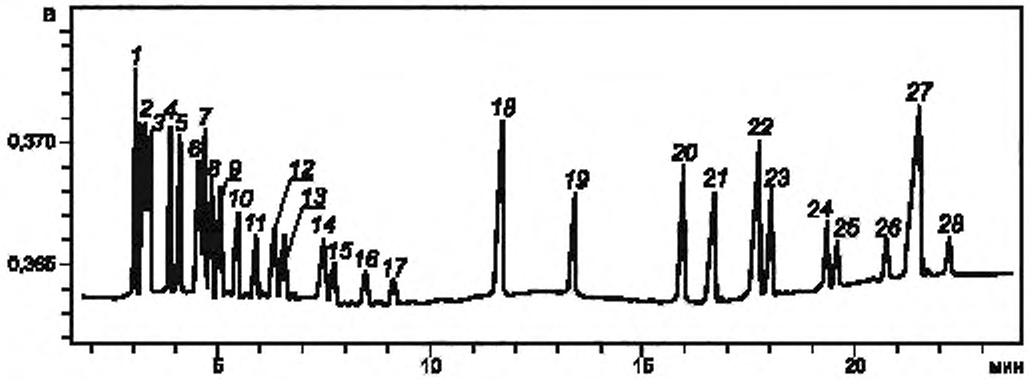
Приготовление градуировочных растворов катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа полупродуктов спиртового производства и воды, используемой в спиртовом производстве, проводят в соответствии с приложением Б.

9 Выполнение измерений

9.1 Измерения выполняют при следующих рабочих параметрах прибора:

- напряжение, кВ . . . . . 25—30;
- ввод пробы . . . . . гидродинамический;
- детектирование . . . . . кондуктометрическое;
- температура капилляра . . . . . 20 °С—25 °С;
- давление ввода пробы . . . . . 25—40 мБар;
- время ввода пробы . . . . . 25—45 с;
- время анализа . . . . . 25—35 мин;
- электролит, приготовленный по А.3 (приложение А).

Допускается проведение анализа в других условиях измерений, обеспечивающих разделение и последовательность выхода ионов, аналогичное приведенному на электрофореграмме (рисунок 1).



1 — хлориды; *2* — нитриты; *3* — нитраты; *4* — сульфаты; *5* — оксалаты (щавелевая кислота), *6* — формиаты (муравьиная кислота); *7* — фториды; *8* — фумараты (фумаровая кислота); *9* — тартраты (винная кислота); *10* — малаты (яблочная кислота); *11* — цитраты (лимонная кислота), *12* — сукцинаты (янтарная кислота); *13* — гликоляты (гликолевая кислота); *14* — ацетаты (уксусная кислота); *15* — лактаты (молочная кислота), *16* — фосфаты; *17* — бензоаты (бензойная кислота); *18* — аммоний; *19* — калий; *20* — кальций; *21* — натрий; *22* — магний; *23* — марганец; *24* — стронций; *25* — этаноламин; *26* — пропиламин, *27* — литий; *28* — барий

Рисунок 1 — Электрофореграмма градуировочного раствора катионов, анионов неорганических и органических кислот

9.2 Прибор градуируют методом абсолютной градуировки ежедневно после промывки капилляра в течение 30 мин электролитом, приготовленным по А.3 (приложение А).

Градуировку выполняют, используя не менее двух градуировочных растворов, соответствующих началу и концу диапазона измерений. Записывают электрофореграммы каждого градуировочного раствора. Регистрируют время миграции и площади пиков определяемых ионов. Измерения выполняют не менее двух раз. Градуировочную характеристику получают, обрабатывая полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения.

9.3 Подготовленную анализируемую пробу (см. 4.3 и 4.4) помещают в устройство для ввода проб и проводят измерения в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора при рабочих параметрах, установленных в 9.1.

Регистрируют времена миграции пиков, соответствующих каждому компоненту анализируемой пробы. Измерения выполняют не менее двух раз в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (подраздел 3.14)

Если измеренная массовая концентрация анализируемых ионов превышает верхнюю границу диапазона измерений (таблица 1), анализируемую пробу разбавляют деионизированной водой, фиксируя множитель разбавления пробы.

Таблица 1

Определяемые ионы	Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм^3	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)
Хлориды	От 0,5 до 10 включ.	9	25	14	28
	Св.10 » 20 »	6	17	11	22
Нитриты	То же	То же	То же	То же	То же
Нитраты	»	»	»	»	»
Сульфаты	»	»	»	»	»
Оксалаты	»	»	»	»	»
Формиаты	»	»	»	»	»
Фториды	»	»	»	»	»
Фумараты	»	»	»	»	»
Тартраты	»	»	»	»	»
Малаты	»	»	»	»	»
Цитраты	»	»	»	»	»
Сукцинаты	»	»	»	»	»
Гликоляты	»	»	»	»	»
Ацетаты	»	»	»	»	»
Лактаты	»	»	»	»	»
Фосфаты	»	»	»	»	»
Бензоаты	»	»	»	»	»
Аммоний	»	»	»	»	»
Калий	»	»	»	»	»
Кальций	»	»	»	»	»
Натрий	»	»	»	»	»
Магний	»	»	»	»	»
Марганец	»	»	»	»	»
Стронций	»	»	»	»	»
Этаноламин	»	»	»	»	»
Пропиламин	»	»	»	»	»
Литий	»	»	»	»	»
Барий	»	»	»	»	»

* ОСКО — относительное среднеквадратичное отклонение.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящего в комплект системы капиллярного электрофореза персонального компьютера, в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Диапазоны измеряемых массовых концентраций катионов, анионов

неорганических и органических кислот, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1.

10.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой концентрации *i*-го иона, полученное в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости

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

где 2 — число параллельных измерений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений содержания *i*-го иона в анализируемой пробе, мг/дм³;

100 — множитель для пересчета в проценты;

r_i — предел повторяемости (таблица 1) *i*-го иона, %.

Если условие (1) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерения в условиях повторяемости.

10.3 За результат измерений жесткости воды принимают сумму среднеарифметических значений результатов двух параллельных определений массовой концентрации ионов щелочноземельных элементов (кальция, магния, стронция, бария), полученных в условиях повторяемости, если для каждого иона выполняется условие приемлемости (1).

Жесткость воды Ж, °Ж при раздельном количественном определении ионов щелочноземельных элементов вычисляют по формуле

$$Ж = \sum (C_i / C_{i э}), \quad (2)$$

где C_i — массовая концентрация щелочноземельного элемента в пробе воды, мг/дм³;

$C_{i э}$ — массовая концентрация щелочноземельного элемента, численно равная $^1/_2$ его моля, мг/дм³.

Допускается не учитывать содержание стронция и бария при расчете жесткости воды, если их суммарное содержание составляет менее 10 % общего содержания щелочноземельных элементов в пробе.

10.4 Результат анализа представляют в виде

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

где $C_{i ср}$ — результат измерений массовой концентрации *i*-го иона, признанных приемлемыми, мг/дм³;

$\pm \Delta_i$ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации *i*-го иона, мг/дм³.

Значение абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации *i*-го иона $\pm \Delta_i$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$\pm \Delta_i = \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_{i ср}, \quad (3)$$

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

$\pm \delta_i$ — границы, в которых относительная погрешность *i*-го иона находится с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$, % (таблица 1).

Результат измерений жесткости воды представляют в виде

$$(Ж \pm \Delta), (P = 0{,}95), °Ж,$$

где Ж — значение жесткости воды, °Ж;

$\pm \Delta$ — границы абсолютной погрешности результата измерений жесткости воды, °Ж.

Значение Δ, °Ж, вычисляют по формуле

$$\Delta = \sqrt{\Sigma (\Delta_i / C_{i э})^2}, \quad (4)$$

где $C_{i э}$ — массовая концентрация элемента, мг/дм³, численно равная 1/2 его моля.

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

10.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

10.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях.

10.6.2 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 9.3 и 10.1—10.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$ по формуле

$$|C_{i\,ср1} - C_{i\,ср2}| \le CD_{i\,0,95}, \quad (5)$$

где $C_{i\,ср1}$, $C_{i\,ср2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации *i*-го иона, полученные в первой и второй лабораториях по 9.3, мг/дм³;

$CD_{i\,0\,95}$ — значение критической разности для массовой концентрации *i*-го иона, мг/дм³, вычисляемое по формуле

$$CD_{i\,0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{i\,ср1,2} \sqrt{\sigma^2_{R_i} - \sigma^2_{r_i}/2}, \quad (6)$$

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

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

$C_{i\,ср1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации *i*-го иона, полученных в первой и второй лабораториях, мг/дм³, вычисляемое по формуле

$$C_{i\,ср1,2} = \frac{C_{i\,ср1} + C_{i\,ср2}}{2}, \quad (7)$$

σ_{R_i} — показатель воспроизводимости (таблица 1) *i*-го иона, %;

σ_{r_i} — показатель повторяемости (таблица 1) *i*-го иона, %.

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

11 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 Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3) и контроля стабильности показателя правильности по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункты 6.2.4 или 6.2.5) с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть установлены 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).

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 (приложение В).

Контроль стабильности показателя правильности результатов измерений проводят с использованием в качестве пробы для контроля одного из двух экземпляров градуировочных смесей, приготовленных по приложению Б, и не используемых при градуировке прибора.

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

Приложение А
(обязательное)

Приготовление рабочего раствора электролита для определения массовой концентрации катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа полупродуктов спиртового производства и воды, используемой в спиртовом производстве

А.1 Средства измерений

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 мг.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 1—5 $см^3$.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 0,1—1 $см^3$.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 0,005—0,050 $см^3$.

Колбы мерные 1(2)-(500, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

А.2 Реактивы и материалы

Гистидин массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Морфолиноэтансульфоновая кислота моногидрат (МЭС) массовой долей основного вещества не менее 99 %.

18-Краун-6 эфир массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Тритон Х-100 массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Фильтры бумажные обеззоленные типа «синяя лента» или фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода деионизированная (вода дистиллированная по ГОСТ 6709, пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20301) с электрическим сопротивлением не менее 18,2 мОм.

Емкости из полимерного материала с плотно завинчивающейся крышкой вместимостью 20, 500, 1000 $см^3$, подготовленные по ГОСТ Р 51592.

Виалы из полимерного материала вместимостью 2 $см^3$.

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

А.3 Приготовление исходных растворов

А.3.1 Приготовление раствора 18-Краун-6 молярной концентрации 0,04 моль/$дм^3$

10,573 г 18-Краун-6 помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в 500—600 $см^3$ деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °С — не более одного года.

А.3.2 Приготовление раствора гистидина молярной концентрации 0,2 моль/$дм^3$

31,032 г гистидина помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в 500—600 $см^3$ деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в холодильнике при температуре от 4 °С до 10 °С — не более 3 мес.

А.3.3 Приготовление раствора морфолиноэтансульфоновой кислоты моногидрат (МЭС) молярной концентрации 0,2 моль/$дм^3$

42,65 г МЭС помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в 500—600 $см^3$ деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °С — не более 3 мес.

А.3.4 Приготовление раствора Тритон Х-100 объемной долей 1 %

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ наливают 250—300 $см^3$ деионизированной воды и вносят микродозатором вместимостью 1—5 $см^3$ 5 $см^3$ Тритон Х-100. Содержимое колбы доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в холодильнике при температуре от 4 °С до 10 °С — не более 6 мес.

А.4 Приготовление рабочего раствора электролита

В емкость из полимерного материала микродозатором вместимостью 1—5 $см^3$ вносят 3 $см^3$ раствора МЭС, приготовленного по А.3.3, микродозатором вместимостью 0,01—1,0 $см^3$ вносят 0,75 $см^3$ раствора гистидина, приготовленного по А.3.2, 0,025 $см^3$ раствора 18-Краун-6, приготовленного по А 3.1, 0,025 $см^3$ раствора Тритон Х-100, приготовленного по А.3.4, и вносят 0,75 $см^3$ деионизированной воды.

Полученную смесь интенсивно перемешивают и фильтруют через мембранный фильтр диаметром пор 0,45 мкм. Рабочий раствор электролита хранят в плотно закрытых емкостях из полимерного материала.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °С — не более 8 ч.

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления градуировочных растворов катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа полупродуктов спиртового производства и воды, используемой в спиртовом производстве

Б.1 Средства измерений, реактивы и материалы

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов с аттестованными значениями массовой концентрации 1 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 % при P = 0,95:

- сульфатов (ГСО 6393—93),
- хлоридов (ГСО 6687—93),
- нитратов (ГСО 6696—93),
- фторидов (ГСО 7789—2000);
- нитритов (ГСО 7792—2000);
- фосфатов (ГСО 7021—93);
- бария (ГСО 7760—2000);
- марганца (ГСО 7762—2000),
- магния (ГСО 7767—2000);
- калия (ГСО 7771—2000);
- кальция (ГСО 7772—2000);
- натрия (ГСО 7775—2000),
- лития (ГСО 7780—2000),
- стронция (ГСО 7783—2000);
- аммония (ГСО 7786—2000).

Примечание — Вместо ГСО состава водных растворов индивидуальных веществ допускается использовать ГСО состава многокомпонентных водных растворов.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 мг.

Колбы мерные 1(2)-(500, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

Микродозатор одноканальный с переменной вместимостью 1—5 см^3.

Кислоты органические [щавелевая, винная, лимонная (моногидрат), гликолевая, бензойная, янтарная, яблочная, фумаровая] массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Лактат лития массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Формиат массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Пропиламин гидрохлорид массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Этаноламин гидрохлорид с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода деионизированная (вода дистиллированная по ГОСТ 6709, пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20301) с электрическим сопротивлением не менее 18,2 мОм.

Фильтры бумажные обеззоленные типа «синяя лента» или фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм.

Емкости из полимерного материала с плотно завинчивающимися крышками вместимостью 20, 50, 100, 1000 см^3, подготовленные по ГОСТ Р 51592.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

Допускается применение других средств измерений, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

Б.2 Приготовление градуировочных растворов катионов

Б.2.1 Приготовление исходных растворов этаноламина, пропиламина

Исходные растворы этаноламина, пропиламина готовят из чистых веществ массовой долей основного вещества, указанной в Б.1, по ГОСТ 4212 растворением отмеренного количества соответствующих солей в мерных колбах с доведением объемов до меток деионизированной водой.

Б.2.1.1 Приготовление исходного раствора этаноламина массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,597 г соли этаноламина вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.2.1.2 Приготовление исходного раствора пропиламина массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,617 г соли пропиламина вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения исходных растворов этаноламина и пропиламина в емкостях из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более одного года.

Б.2.2 Приготовление градуировочного раствора катионов (аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция, лития, бария, марганца, этаноламина и пропиламина) массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 микродозатором вместимостью 1—5 см^3 переносят по 5 см^3 государственных стандартных образцов состава растворов ионов аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция, лития, бария, марганца, перечисленных в Б.1, в соответствии с инструкцией по их применению, и исходных растворов этаноламина и пропиламина, приготовленных по Б.2.1.1, Б.2.1.2. Содержимое колбы доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более 8 ч.

Б.2.3 Приготовление градуировочного раствора катионов (аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция, лития, бария, марганца, этаноламина и пропиламина) массовой концентрации 1 мг/дм^3

5 см^3 градуировочного раствора массовой концентрации катионов 10 мг/дм^3, приготовленного по Б.2.2, микродозатором вместимостью 1—5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более 8 ч.

Б.3 Приготовление градуировочных растворов анионов

Б.3.1 Приготовление исходных растворов анионов органических кислот: формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов

Исходные растворы анионов органических кислот готовят из реактивов массовой долей основного вещества не менее указанной для этих веществ в разделе Б.1 по ГОСТ 4212 растворением отмеренного количества соответствующих солей в мерных колбах с доведением объемов до меток деионизированной водой.

Б.3.1.1 Приготовление исходного раствора формиатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,433 г соли формиата натрия вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.2 Приготовление исходного раствора ацетатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,433 г соли уксуснокислого натрия вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.3 Приготовление исходного раствора оксалатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,400 г щавелевой кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.4 Приготовление исходного раствора тартратов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,000 г винной кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.5 Приготовление исходного раствора малатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,000 г яблочной кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.6 Приготовление исходного раствора цитратов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,097 г лимонной кислоты (моногидрат) вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.7 Приготовление исходного раствора гликолятов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,00 г гликолевой кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.8 Приготовление исходного раствора лактатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,066 г лактата натрия вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.9 Приготовление исходного раствора бензоатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,000 г бензойной кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.10 Приготовление исходного раствора сукцинатов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,000 г янтарной кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Б.3.1.11 Приготовление исходного раствора фумаратов массовой концентрации 1,00 г/дм^3

1,000 г фумаровой кислоты вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500—600 см^3 деионизированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения исходных растворов анионов органических кислот: формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов в емкостях из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более одного года.

Б.3.2 Приготовление градуировочного раствора анионов неорганических кислот (хлоридов, нитритов, нитратов, фторидов, фосфатов, сульфатов) и органических кислот (формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов) массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 микродозатором вместимостью 1—5 см^3 переносят по 5 см^3 государственных стандартных образцов состава растворов ионов хлоридов, нитритов, нитратов, фторидов, фосфатов, сульфатов, перечисленных в Б.1, в соответствии с инструкцией по их применению и анионов органических кислот, приготовленных по Б.3.1.1—Б.3.1.11.

Содержимое колбы доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более 8 ч.

Б.3.3 Приготовление градуировочного раствора анионов неорганических кислот (хлоридов, нитритов, нитратов, фторидов, фосфатов, сульфатов) и органических кислот (формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов) массовой концентрации 1 мг/дм^3

5 см^3 градуировочного раствора анионов неорганических кислот массовой концентрации 10 мг/дм^3, приготовленного по Б.3.2, микродозатором вместимостью 1—5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала при температуре (20 ± 5) °С — не более 8 ч.

Б.4 Градуировочные растворы, приготовленные по Б.2 и Б.3, используют в день приготовления.

Библиография

[1] «Инструкция по технохимическому и микробиологическому контролю спиртового производства». Утверждена Федеральным агентством по сельскому хозяйству, 2005 г. — М.

УДК 663.5.543.06:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9109 9209

Ключевые слова: замесы, сусло осахаренное, бражка, барда, метод капиллярного электрофореза, катионы: аммоний, калий, натрий, кальций, магний, марганец, стронций, литий барий; этаноламин, пропиламин; анионы неорганических кислот: хлориды, нитриты, нитраты, роданиды, сульфаты, фториды, фосфаты; анионы органических кислот: формиаты, ацетаты, оксалаты, тартраты, малаты, цитраты, гликоляты, лактаты, бензоаты, сукцинаты, фумараты

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Е.В. Беспрозванная*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.10.2014. Подписано в печать 18.11.2014. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 60 экз. Зак. 4674.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru @gostinfo.ru

gost.e-ecolog.ru