МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32919—
2014**

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Метод определения остаточных количеств метанола

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 Некоммерческой организацией «Российский союз производителей соков» (РСПС)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2014 г. № 72-П)

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
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 ноября 2014 г. № 1665-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32919—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 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 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы . . . 2
6 Отбор и подготовка проб . . . 3
7 Подготовка к проведению измерений . . . 3
8 Проведение измерений . . . 5
9 Обработка и оформление результатов измерений . . . 6
10 Метрологические характеристики . . . 7
11 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . . 8
12 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории . . . 8
13 Требования безопасности . . . 9
Приложение А (обязательное) Проверка параметров разделения . . . 10
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованного раствора метанола . . . 11
Приложение В (справочное) Примеры типовых хроматограмм определения метанола в соковой продукции . . . 12
Приложение Г (обязательное) Контроль стабильности градуировочной характеристики . . . 14
Библиография . . . 15

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Метод определения остаточных количеств метанола

Juice products. Determination of trace quantities of methanol

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на концентрированные фруктовые и овощные соки, концентрированные фруктовые и овощные пюре и концентрированные морсы (далее — соковая продукция) и устанавливает метод газохроматографического определения массовой доли метанола.

Диапазон измерений массовой доли метанола — от 5 до 250 млн$^{-1}$ включительно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

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

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 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 26313 Продукты переработки фруктов и овощей. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 26671 Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

ГОСТ 26703 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28311 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

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

ГОСТ ISO 3696 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний[1)]

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

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

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 Термины и определения

3.1 **градуировочная характеристика** (calibration function): Функциональная зависимость измеряемого сигнала от содержания определяемого компонента, выраженная в виде математической формулы, графика или таблицы.

3.2 **внутренний стандарт** (internal standard): Соединение, которое добавляется в пробу, сходное по структуре и близкое по физико-химическим свойствам с определяемым компонентом, но не содержащееся в пробе.

4 Сущность метода

Метод основан на предварительном нагреве пробы до 80 °С для перевода содержащегося метанола в паровую фазу, газохроматографическом отделении его на капиллярной колонке и последующем детектировании на пламенно-ионизационном детекторе.

Массовую долю метанола вычисляют после добавления к пробе внутреннего стандарта с использованием градуировочного коэффициента.

Продолжительность определения — не более 30 мин.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

5.1 Хроматограф газовый, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой, автоматической системой ввода паровой фазы с делителем потока, термостатом и системой сбора и обработки данных. Технические и метрологические характеристики пламенно-ионизационного детектора должны соответствовать требованиям ГОСТ 26703.

5.2 Колонка газохроматографическая капиллярная длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, со стационарной фазой на основе эфиров полиэтиленгликоля, позволяющая получить требуемое хроматографическое разделение толщиной слоя 0,25 мкм[3)].

5.3 Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1, специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г и пределом допускаемой погрешности ± 0,0005 г.

5.4 Колбы мерные 2—50—2а, 2—100—2а по ГОСТ 1770.

[1)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

[2)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

[3)] Колонка типа Restek Stabilwax-DA. Допускается применение капиллярных колонок других типов, обеспечивающих аналогичный порядок выхода компонентов и требуемую степень разделения.

5.5 Микродозаторы пипеточные одноканальные по ГОСТ 28311, с переменной вместимостью от 20 до 1000 мм^3, с относительной погрешностью дозирования ± 1 %, с соответствующими наконечниками.

5.6 Оборудование автоматическое (автосамплер) для отбора и дозирования равновесной паровой фазы[1)].

5.7 Контейнеры (виалы) для парофазного анализа вместимостью 10 см^3, с резьбой.

5.8 Крышки металлические завинчивающиеся с соответствующими прокладками из инертного материала.

5.9 Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм для фильтрования подвижной фазы и проб.

5.10 Установка лабораторная с насосом для вакуумной фильтрации жидкостей.

5.11 Центрифуга лабораторная с относительным центробежным ускорением ротора не менее 1000 g, снабженная адаптерами для пробирок вместимостью 15 см^3.

5.12 Пробирки полимерные центрифужные с завинчивающейся крышкой вместимостью 15 см^3.

5.13 Метанол для хроматографии, массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

5.14 2-Пропанол (внутренний стандарт)[2)], содержанием основного вещества не менее 99,8 %.

5.15 Вода по ГОСТ ISO 3696, не ниже 2-й степени чистоты.

5.16 Газ-носитель — гелий газообразный высокой чистоты, тщательно высушенный, с содержанием кислорода не более 10 млн$^{-1}$.

5.17 Водород по ГОСТ 3022, свободный от органических примесей, массовой долей основного вещества не менее 99 %. Допускается использование генератора водорода.

5.18 Воздух сжатый по ГОСТ 17433, класса «0». Допускается использовать компрессоры любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам и обеспечивающим необходимую точность измерения, а также реактивов и материалов по качеству не хуже вышеуказанных.

6 Отбор и подготовка проб

Отбор проб — по ГОСТ 26313, подготовка лабораторных проб — по ГОСТ 26671.

7 Подготовка к проведению измерений

Условия измерений — по ГОСТ 26703.

Помещение, в котором проводят работы с реактивами, должно быть обеспечено приточно-вытяжной вентиляцией.

Все операции с реактивами следует проводить в вытяжном шкафу.

7.1 Подготовка хроматографа к работе

Включение и подготовку прибора к работе, вывод его на режим и выключение по окончании работы осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

Определение эффективности хроматографической колонки — по приложению А.

7.2 Условия проведения хроматографических измерений

Рабочие параметры газового хроматографа должны быть подобраны для достижения требуемого разрешения, которое для пиков метанола и 2-пропанола должно составлять не менее 1,5. Разрешающую способность колонки проверяют в соответствии с приложением А.

Температурная программа термостата колонок:

- программируемый нагрев — от 40 °С (выдержка 4 мин), затем подъем со скоростью 20 °С/мин до 220 °С (выдержка 1 мин);
- температура термостата испарителя (инжектора) — (180 ± 2) °С;
- температура детектора — (250 ± 2) °С;

[1)] Используемое автоматическое оборудование для отбора и ввода паровой фазы должно обеспечивать повторяемость не менее 1 % относительно условий измерений по 6.3. Выполнение данного требования можно проверить при необходимости путем многократного измерения одной и той же пробы.

[2)] Допускается применять в качестве внутренних стандартов другие соединения, например изотопномеченый метанол CH_3OH, в соответствии с инструкциями по их применению и процедуре приготовления согласно 7.4.

- объемная скорость газа-носителя — (2 ± 1) см^3/мин;
- объемная скорость подачи водорода в детектор — (40 ± 1) см^3/мин;
- объемная скорость воздуха — (400 ± 1) см^3/мин;
- объемная скорость газа поддува (гелий) — (30 ± 1) см^3/мин;
- деление потока — 1:30.

7.3 Режим работы автосамплера и условия парофазного дозирования проб

- температура термостата — (80 ± 1) °С;
- температура шприца инжектора — (85 ± 1) °С;
- время выдержки при температуре 80 °С — (5 ± 1) мин;
- скорость встряхивания виалы — 650 об/мин;
- скорость набора пробы в шприц — 100 мм^3/с;
- скорость ввода пробы — 700 мм^3/с;
- объем пробы в виале — (250 ± 25) мм^3.

7.4 Приготовление градуировочных растворов

7.4.1 Приготовление исходного раствора внутреннего стандарта с массовой долей 1 %

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 взвешивают на весах (1,00 ± 0,01) г 2-пропанола и доводят раствор до метки водой, тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в холодильнике при температуре 4 °С — в течение одного месяца.

7.4.2 Приготовление рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой долей 0,01 %

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью микродозатора вносят 0,1 см^3 исходного раствора, приготовленного по 7.4.1, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор готовят непосредственно перед проведением измерений.

7.4.3 Готовят ряд рабочих градуировочных растворов метанола для построения градуировочной зависимости по пяти уровням концентраций весовым методом.

Для этого вносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3, указанные в таблице 1, массы аттестованного раствора метанола, приготовленного по приложению Б, доводят до метки водой при температуре 20 °С. Раствор тщательно перемешивают и снова взвешивают.

Все результаты взвешивания записывают с точностью до 0,001 г.

Таблица 1 — Порядок приготовления градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора, (i = 1...N)	Номинальное значение массовой доли метанола X_i, млн$^{-1}$	Масса аттестованного раствора метанола, $m_{гр,i}$, г	Вместимость мерной колбы, см^3
1	2	0,100	50,0
2	10	0,500	
3	50	2,500	
4	100	12,50	
5	250	25,00	
Примечание — Масса аттестованного раствора метанола может отличаться от указанной, но не более чем на 10 %.			

7.4.4 Действительное значение массовой доли метанола в i-м градуировочном растворе $X_{гр,i}$, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X_{гр,i} = \frac{m_{гр,i}}{m_к}, \quad (1)$$

где $m_{гр,i}$ — масса аттестованного раствора метанола, введенного в i-й градуировочный раствор, г;

$m_к$ — масса i-го градуировочного раствора в мерной колбе, г.

7.4.5 Градуировочные растворы готовят непосредственно перед работой при температуре (20,0 ± 0,5) °С.

8 Проведение измерений

8.1 Построение и контроль стабильности градуировочной характеристики

Построение и расчет градуировочной характеристики проводят в соответствии с руководством пользователя программным обеспечением хроматографа.

8.1.1 (0,250 ± 0,025) г каждого градуировочного раствора вносят в виалы для парофазного анализа и добавляют (0,020 ± 0,002) г рабочего раствора внутреннего стандарта. Виалы сразу же обжимают с помощью инструмента для обжима и несколько раз встряхивают в руке для перемешивания содержимого.

8.1.2 Допускается использование растворов внутреннего стандарта с другой концентрацией в указанном диапазоне измерений массовой концентрации метанола.

8.1.3 Виалы с градуировочными растворами помещают в термостат автосамплера, выдерживают в нем при условиях, указанных в 7.3, после чего протыкают крышку виалы иглой и отбирают с помощью шприца 500 мм^3 паровой фазы над раствором для хроматографических измерений.

При установлении градуировочной характеристики каждый градуировочный раствор (см. таблицу 1) вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз в условиях, указанных в 7.2, и вычисляют среднеарифметическое значение.

Определяют и регистрируют на хроматограммах времена удерживания, соответствующие пику метанола и внутреннего стандарта.

8.1.4 После математической обработки результатов с помощью программного обеспечения или вручную находят градуировочную характеристику для площади пика метанола S_i, у. е. · с, в градуировочном растворе в виде уравнения прямой

$$S_i = k_{гр} X_{гр,i}, \quad (2)$$

где $X_{гр,i}$ — действительное значение массовой доли метанола в i-м градуировочном растворе, вычисленное по формуле (1), млн$^{-1}$;

$k_{гр}$ — градуировочный коэффициент (коэффициент отклика), млн$^{-1}$ · (у. е. · с)$^{-1}$, вычисляемый как среднеарифметическое значение коэффициентов k_i по формуле

$$k_i = \frac{m_{мет,i} \cdot \overline{S}_{ст,i}}{m_{ст,i} \cdot \overline{S}_{мет,i}}, \quad (3)$$

где $m_{мет,i}$ — масса метанола в i-м градуировочном растворе, г;

$\overline{S}_{ст,i}$ — среднее значение площади пика внутреннего стандарта при измерении i-го градуировочного раствора (см. таблицу 1), у. е. · с;

$m_{ст,i}$ — масса внутреннего стандарта в i-м градуировочном растворе, г;

$\overline{S}_{мет,i}$ — среднее значение площади пика метанола при измерении i-го градуировочного раствора (см. таблицу 1), у. е. · с.

8.1.5 Градуировочную характеристику считают линейной, если значение квадрата коэффициента корреляции не менее 0,990.

8.1.6 За градуировочный коэффициент $k_{гр}$ принимают среднее значение результатов всех k_i после проверки их приемлемости

$$\left| k_{гр} - k_i \right| > 0{,}05 \cdot k_{гр}, \quad (4)$$

где k_i — градуировочные коэффициенты, вычисляемые по формуле (3).

Расхождение между значениями калибровочных коэффициентов, полученных для трех калибровочных растворов, должно быть менее 15 %. Если коэффициент вариации превышает указанное значение, следует проверить правильность установки экспериментальных параметров и повторить калибровку, начиная с раздела 6.

Пример хроматограммы градуировочного раствора приведен на рисунке В.1 приложения В.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят согласно приложению Г.

8.2 Измерение лабораторных проб

8.2.1 В предварительно взвешенную чистую виалу вместе с крышкой и прокладкой вносят (0,250 ± 0,025) г подготовленной по разделу 6 пробы и добавляют к ней (0,020 ± 0,002) г раствора

внутреннего стандарта, приготовленного по 7.4.2, закрывают силиконовой прокладкой, закручивают крышку и снова взвешивают.

Все результаты взвешивания записывают с точностью до 0,001 г.

Перемешивают, встряхивая виалу с подготовленной пробой до тех пор, пока она не станет однородной.

Виалу переносят в термостат автосамплера и далее повторяют операции, указанные в 8.1.

8.2.2 Проводят измерения двух лабораторных проб в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1—2003 (подраздел 3.14).

Определяют и регистрируют на хроматограмме время удерживания пика метанола и пика внутреннего стандарта (см. таблицу 2), соответствующее времени их удерживания, найденного при измерении градуировочных растворов по 8.1.3, и вычисляют среднее значение площади пиков по формуле (2).

Отклонение значений времени удерживания пиков метанола и внутреннего стандарта, полученных при измерении лабораторных проб, от значений времени удерживания, полученных при измерении градуировочных растворов, не должны отличаться более чем на 0,005.

Таблица 2 — Параметры удерживания компонентов

Соединение	Время удерживания R_t, мин	
	Колонка Restek StabilWax-DA 30 × 0,25 мм, 0,25 мкм	Колонка Restek Stabilwax 30 × 0,32 мм, 0,5 мкм
Метанол	3,98 ± 0,10	3,95 ± 0,05
2-Пропанол (внутренний стандарт)	3,25 ± 0,10	3,30 ± 0,05

8.2.3 Определяемое в пробе содержание метанола должно находиться в диапазоне измерений массовой доли метанола по градуировочной характеристике.

Если массовая доля метанола в пробе настолько максимальна, что высота соответствующего пика выходит за верхний диапазон градуировочной характеристики, то пробу разбавляют водой, но не более чем в два раза, и измерение повторяют.

В этом случае при вычислении по формуле (5) учитывают величину коэффициента разбавления F.

Примеры хроматограмм определения метанола в соковой продукции приведены на рисунках В.2, В.3 приложения В.

9 Обработка и оформление результатов измерений

9.1 Массовую долю метанола X, млн$^{-1}$, вычисляют с использованием градуировочной зависимости с учетом степени разведения пробы по формуле

$$X = \frac{k_{гр} \cdot S_{мет} \cdot F}{S_{ст}}, \quad (5)$$

где $k_{гр}$ — относительный градуировочный коэффициент, вычисляемый по 8.1.6;

$S_{мет}$ — значение площади пика метанола в пробе, у. е. · с;

F — коэффициент разбавления;

$S_{ст}$ — значение площади пика внутреннего стандарта в пробе, у. е. · с.

Все вычисления проводят до шестого десятичного знака.

9.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{X_1 + X_2} \le r, \quad (6)$$

где X_1, X_2 — результаты двух параллельных измерений массовой доли метанола в пробе, млн$^{-1}$;

r — значение предела повторяемости, %, указанное в таблице 4.

9.3 Если условие (6) не выполняется, получают еще два результата измерений в полном соответствии с настоящим стандартом. За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов четырех параллельных измерений, если относительное расхождение между ними при соблюдении условий ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (раздел 5) не превышает значения критического диапазона $CR_{0,95}$ (4) при доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$4 \cdot \frac{|X_{макс} - X_{мин}|}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \le 0,01 \cdot CR_{0,95}\,(4), \qquad (7)$$

где $X_{макс}$, $X_{мин}$ — максимальное и минимальное значения из результатов четырех параллельных измерений массовой доли метанола, млн$^{-1}$;

X_1, X_2, X_3, X_4 — результаты четырех параллельных измерений массовой доли метанола, млн$^{-1}$;

$CR_{0,95}$ (4) — значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ для четырех результатов параллельных измерений (см. таблицу 3), %.

9.4 Если расхождение полученных четырех результатов параллельных измерений больше $CR_{0,95}$ (4), определения приостанавливают и выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в полном соответствии с настоящим стандартом.

9.5 Окончательный результат определений в документах, предусматривающих его использование, представляют согласно ГОСТ ИСО/МЭК 17025 с указанием метода определения и настоящего стандарта

$$\overline{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X},\ P = 0,95, \qquad (8)$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой доли метанола, выполненных в условиях повторяемости, млн$^{-1}$;

$\pm\,\delta$ — границы относительной погрешности измерений, %, указанные в таблице 3.

Числовое значение результата определений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности, выраженное числом, содержащим не более двух значащих цифр.

В случае, если окончательный результат определения массовой доли метанола выходит за пределы границ диапазона измерений, то приводят следующую запись: «Массовая доля метанола менее 5 млн$^{-1}$».

10 Метрологические характеристики

Настоящий метод обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 — Значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности результатов измерений

Наименование показателя	Значение показателя при диапазонах измерения массовой доли метанола, млн$^{-1}$	
	От 5 до 100 включ.	Св. 100 до 250 включ.
Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости) r, %, при $n = 2$ и $P = 0,95$	11	7
Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) ω_r, %	4	2,5
Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях воспроизводимости) R, %	17	11
Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	6	4
Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\,\delta$, % при $P = 0,95$	17	11
Примечание — Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.		

11 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях.

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

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\left|\bar{X}_1 - \bar{X}_2\right| \le CD_{0,95}, \tag{9}$$

где $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ — средние значения массовой доли метанола, полученные в первой и второй лабораториях, млн$^{-1}$;

$CD_{0,95}$ — значение критической разности для содержания метанола в соковой продукции, мг/кг, вычисляемой по формуле

$$CD_{0,95} \approx 2,77 \cdot 0,01 \cdot \bar{X}_{1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \tag{10}$$

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

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

$\bar{X}_{1,2}$ — средние значения массовой доли метанола, полученные в первой и второй лабораториях, млн$^{-1}$;

σ_R — показатель воспроизводимости, %, указанный в таблице 3;

σ_r — показатель повторяемости, %, указанный в таблице 3;

n — число результатов параллельных определений.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, приводимые двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднее значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, указанные в ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3.3). При разногласиях руководствуются ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3.4).

12 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории

12.1 Контроль качества результатов предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения определений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов определений [на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, погрешности].

12.2 Оперативный контроль погрешности (точности) результатов измерений осуществляют с использованием аттестованного раствора метанола, приготовленного по приложению Б.

12.3 Правильность проведения измерений следует регулярно проверять путем проверки холостых проб. В качестве холостой пробы используют воду.

Найденное значение массовой доли метанола в холостой пробе не должно превышать нижнюю границу диапазона измерений или должно быть в три раза меньше минимального значения из результатов определений, полученных для нескольких проб.

Организацию и оценку результатов контроля осуществляют в соответствии с требованиями [1].

Периодичность контроля погрешности (точности) устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

12.4 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ ИСО 5725-6 с применением контрольных карт Шухарта.

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

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 (пункт 4.2).

13 Требования безопасности

13.1 Условия безопасного проведения работ

Требования электробезопасности при работе с приборами — по ГОСТ 12.1.019 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с чистыми веществами соблюдают 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 проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004.

13.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений, обработке и оформлению результатов допускаются инженеры-химики, лаборанты, имеющие высшее или среднее специальное образование, опыт работы с настоящим оборудованием и знакомые с настоящим методом.

Первое применение метода в лаборатории следует проводить под руководством специалиста, владеющего теорией высокоэффективной жидкостной хроматографии и имеющего практические навыки в этой области.

Построение градуировочной характеристики, приготовление градуировочных растворов, проведение внутреннего контроля следует проводить специалисту высшей квалификации, имеющему стаж работы в данной области не менее двух лет.

Приложение А
(обязательное)

Проверка параметров разделения

Проверку оптимальности хроматографических условий определения (характеристик колонки) проводят по пробной хроматограмме градуировочного раствора метанола с концентрацией 50 мг/дм^3 путем вычисления показателей в соответствии с таблицей Б.1 с помощью программного обеспечения или вручную.

Для этого готовят искусственную смесь метанола и внутреннего стандарта и проводят ее измерения в условиях, указанных в 7.2.

Коэффициент разделения k вычисляют по формуле

$$k = \frac{\Delta l}{b_1 + b_2}, \qquad (А.1)$$

где Δl — расстояние между максимумами соседних пиков на пробной хроматограмме, мм;

b_1, b_2 — значения ширины первого и второго пиков на половине высоты соответствующего пика, мм.

Коэффициент разделения k для метанола и внутреннего стандарта (2-пропанола) должен быть не менее 1,5.

Время удерживания компонентов может варьироваться в зависимости от свойств конкретной колонки и скорости потока газа-носителя, однако порядок выхода пиков остается неизменным. Определение времени удерживания компонентов повторяют при изменении условий разделения пиков (например, скорости потока газа-носителя), а также после длительного периода, в течение которого хроматограф был выключен.

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления аттестованного раствора метанола

Б.1 Область применения

Методика устанавливает приготовление аттестованного раствора метанола, предназначенного для приготовления градуировочных растворов (см. 7.4) и проведения оперативного контроля погрешности результатов определений по 12.2.

Аттестованный раствор представляет собой водный раствор метанола.

Б.2 Метрологические характеристики[1)]

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование характеристики	Значение метрологической характеристики для аттестованного раствора
Аттестованное значение массовой доли метанола, млн$^{-1}$	1000,0
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой доли метанола при P = 0,95	± 0,005

Б.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Б.3.1 Средства измерений

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, специального (1-го) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 150 г и ценой поверочного деления e = 0,001 г.

Колбы мерные 2а—100—1 по ГОСТ 1770.

Дозаторы пипеточные вместимостью 100—1000 мм^3 с соответствующими наконечниками по нормативным документам государств, принявших стандарт.

Б.3.2 Реактивы

Метанол для хроматографии[2)] с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

Вода по ГОСТ ISO 3696, не ниже 2-й степени чистоты.

Б.4 Порядок приготовления раствора

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 взвешивают на весах (1,0 ± 0,001) г метанола, доводят его до метки водой при температуре (20 ± 5) °С и перемешивают.

Б.5 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Б.6 Требования к упаковке и маркировке

На колбе с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием концентрации метанола в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.7 Условия хранения

Срок хранения аттестованного раствора — в течение недели при температуре (20 ± 5) °С.

---

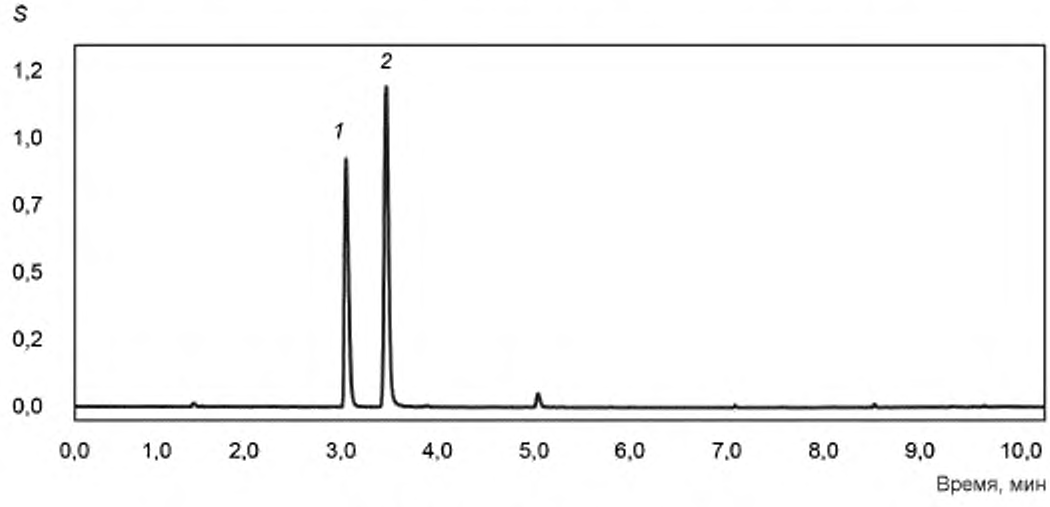
1) Расчет метрологических характеристик АС проводят в соответствии с требованиями [2].

2) Допускается использовать СО метанола по ГОСТ 8.315 с границами допускаемой относительной погрешности аттестованного значения ± 1 % при P = 0,95, утвержденные на территории государства, принявшего стандарт.

Приложение В
(справочное)

Примеры типовых хроматограмм определения метанола в соковой продукции

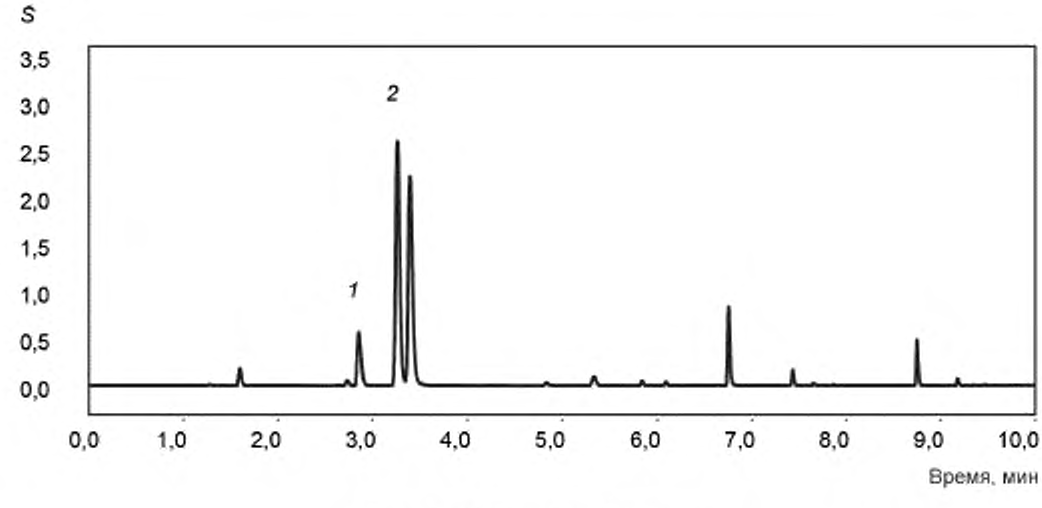
В.1 Пример типовой хроматограммы градуировочного раствора приведен на рисунке В.1.



1 — метанол, *2* — внутренний стандарт

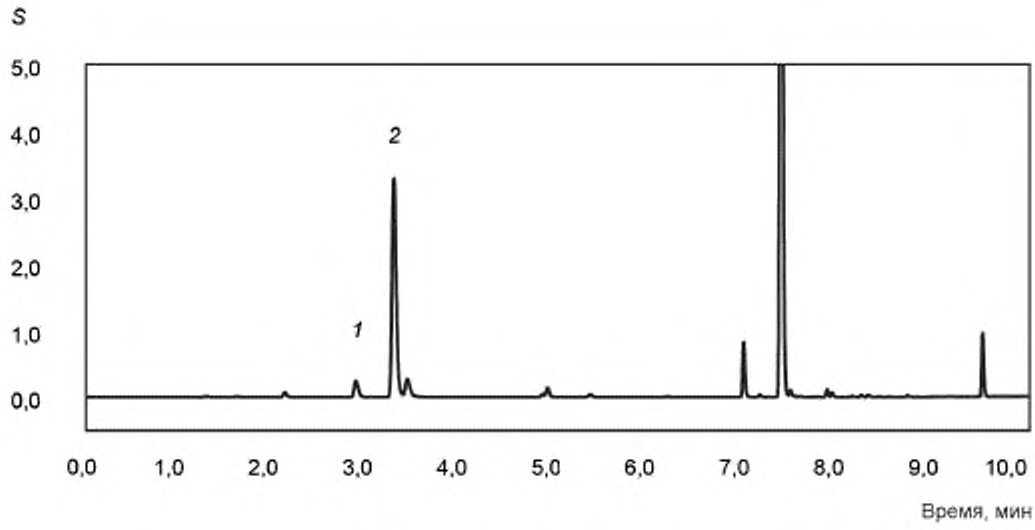
Рисунок В.1 — Хроматограмма градуировочного раствора, содержащего 250 млн$^{-1}$ метанола с добавлением 0,01 % по массе внутреннего стандарта

В.2 Примеры типовых хроматограмм определения метанола в соковой продукции приведены на рисунках В.2, В.3.



1 — метанол, *2* — внутренний стандарт

Рисунок В.2 — Хроматограмма осветленного яблочного сока прямого отжима, содержащего 160 млн$^{-1}$ метанола, с добавлением 0,01 % по массе внутреннего стандарта



1 — метанол, *2* — внутренний стандарт

Рисунок В.3 — Хроматограмма концентрированного грейпфрутового сока, содержащего 48 млн$^{-1}$ метанола, с добавлением 0,01 % по массе внутреннего стандарта

Приложение Г
(обязательное)

Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно перед началом измерений с применением двух градуировочных растворов (см. 7.4.2) с массовой концентрацией метанола (20 ± 10) % и (80 ± 10) % установленного линейного диапазона.

Регистрируют хроматограммы градуировочных растворов в тех же условиях, в которых была установлена градуировочная характеристика, и вычисляют уравнение прямой, исходя из проведенных измерений.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого градуировочного раствора выполняется условие

$$\frac{\left|X_{\text{гр,изм}} - X_{\text{гр},j}\right|}{X_{\text{гр},j}} \cdot 100 \le K_{\text{гр}}, \qquad (\text{Г.1})$$

где $X_{\text{гр,изм}}$, $X_{\text{гр},j}$ — значение массовой доли метанола в градуировочном растворе, измеренное и найденное ранее по градуировочной характеристике соответственно, млн$^{-1}$;

$K_{\text{гр}}$ — норматив контроля, $K_{\text{гр}} = 0{,}5 \cdot \delta$,

где $\pm\delta$ — границы относительной погрешности измерений, % (см. таблицу 3).

Если условие стабильности (Г.1) не выполняется только для одного градуировочного раствора, то выполняют повторное измерение этого раствора с целью исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Построение и расчет градуировочной характеристики с проверкой линейности проводят заново в случаях:

- после введения в эксплуатацию новых или отремонтированных приборов;
- после замены хроматографической колонки;
- при смене партий реактивов;
- после очистки систем разделения и детектирования;
- если полученные при введении двух градуировочных растворов отклонения превысили норматив контроля $K_{\text{гр}}$, но не реже одного раза в месяц.

Библиография

[1] РМГ 76—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[2] РМГ 60—2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

УДК 664.863.001.4:006.354

МКС 67.050
67.080

Ключевые слова: продукция соковая, метанол, остаточные количества, хроматографический метод, массовая концентрация, массовая доля

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

Сдано в набор 05.11.2019. Подписано в печать 27.11.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 2,10.

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