ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения подлинности

Издание официальное

БЗ 11—2000/349

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая, дрожжевая и ликероводочная продукция», Всероссийским научно-исследовательским институтом пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ), Департаментом пищевой, перерабатывающей промышленности и детского питания Минсельхоза РФ

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 31 июля 2001 г. № 303-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ОКС 67.160.10

Группа Н79

Поправка к ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 1. После последнего абзаца	—	Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных о наличии токсичных микропримесей, не характерных для водки и этилового спирта из пищевого сырья.

См. Изменение № 1, ИУС № 12—2004

Пункт 4.8	**4.8 Оценка результатов измерений** Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.	4.8 При обнаружении пиков неизвестных веществ их идентификацию проводят по [18].

(Продолжение см. с. 30)

Продолжение

В каком месте	Напечатано	Должно быть
	При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18].	

(ИУС № 9 2008 г.)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения подлинности

Vodka and ethanol from food raw material.
Gas-chromatographic method for determination of authenticity

Дата введения 2002—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водку и этиловый спирт из пищевого сырья (далее — водка и спирт) и устанавливает газохроматографический метод определения их подлинности по содержанию токсичных микропримесей: сивушного масла (2-бутанола, 1-пентанола, 1-гексанола), кротональдегида, кетонов (ацетона и 2-бутанона), ароматических спиртов (бензилового и 2-фенилэтанола), ароматического альдегида (бензальдегида), этилового эфира, диэтилфталата.

Метод предусматривает одновременное определение содержания токсичных микропримесей, характерных для водки и спирта: метилового спирта, сивушного масла (2-пропанола, 1-пропанола, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта), уксусного альдегида, сложных эфиров (метилацетата, этилацетата).

Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,0001 до 0,1 %, массовых концентраций остальных токсичных микропримесей — от 0,5 до 1000 мг/дм^3.

Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных о наличии токсичных микропримесей, не характерных для водки и спирта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

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

ГОСТ 157—78 Бензальдегид. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

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

ГОСТ 5363—93 Водка. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 5830—79 Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 5964—93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 6016—77 Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8751—72 Спирт бензиловый. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29224—91 (ИСО 386—77) Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

3 Отбор проб и подготовка образцов

3.1 Отбор проб для анализа водки — по ГОСТ 5363; для анализа спирта — по ГОСТ 5964.

3.2 Готовят образец водки или спирта. Для этого из одной бутылки водки или спирта, направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую содержимым бутылки, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ продукта.

3.3 Для проведения контроля воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и готовят два параллельных образца водки или спирта по 3.2.

3.4 Анализ образца водки или спирта проводят по 4.4.3.

4 Метод измерений

4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей в образце водки или спирта и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа не более 45 мин. Заключение о подлинности водки или спирта делают в зависимости от присутствия на хроматограмме анализа таких веществ, как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, 2-бутанол, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол, диэтилфталат.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

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

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

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1°С, пределы измерения 0 — 55 °С по ГОСТ 29224.

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

Колонка газохроматографическая капиллярная HP-FFAP (США) 50 м×0,32 мм×0,52 мкм. Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

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

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Бензальдегид по ГОСТ 157.

Спирт бензиловый по ГОСТ 8751.

Альдегид уксусный технический [1].

Эфир этиловый технический [2].

Кротональдегид для хроматографии, ч. [3].

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты), ч. [4].

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии, х. ч. [5].

Метанол-яд для хроматографии, х. ч. [6].

1-Пропанол для хроматографии х. ч. [7].

2-Пропанол для хроматографии, х. ч. [8].

1-Бутанол для хроматографии, х. ч. [9]

2-Бутанол для хроматографии, х. ч. [10].

1-Пентанол для хроматографии, х. ч. [11].

2-Бутанон (метилэтилкетон) для хроматографии, х. ч. [12].

1-Гексанол, ч. [13].

2-Фенилэтанол [14].

Диэтилфталат [15].

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 согласно инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

Допускается применение средств измерений, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками и по качеству не ниже указанных.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 Монтаж, наладку и выход хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

4.3.2 Кондиционирование капиллярной колонки

4.3.2.1 Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 0,048 — 0,066 $дм^3$/ч при температуре термостата колонок 180 °С в течение 4 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок.

4.3.2.2 Перед проведением анализа по идентификации водки или спирта проводят кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 220 °С до стабилизации нулевой линии.

4.3.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

4.3.3.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в водке или спирте их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % и этилового ректификованного спирта или водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 %, используемых в качестве растворителей.

Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-бутанон, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, кротональдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, диэтилфталат.

4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,1 %

4.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипетками вместимостью 0,5 $см^3$ вносят по 0,1 $см^3$ каждого вещества.

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

4.3.3.3.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипетками вместимостью 0,5 $см^3$ вносят по 0,1 $см^3$ каждого вещества.

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

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,01 %

4.3.3.4.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипетками вместимостью 10 $см^3$ вносят по 10 $см^3$ градуировочной смеси

объемной долей веществ 0,1 %, приготовленной по 4.3.3.3.1, и раствора уксусного альдегида объемной долей 0,1 %, приготовленного по ГОСТ 4212. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.4.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипетками вместимостью 10 см^3 вносят по 10 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,1 %, приготовленной по 4.3.3.3.3, и раствора уксусного альдегида объемной долей 0,1 %, приготовленного по ГОСТ 4212. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,001 %

4.3.3.5.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,01 %, приготовленной по 4.3.3.4.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.5.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,01 %, приготовленной по 4.3.3.4.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.6 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.6.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.5.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.6.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.5.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.7 Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

4.3.3.8 Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде.

Срок хранения — 6 мес.

4.4 Выполнение измерений

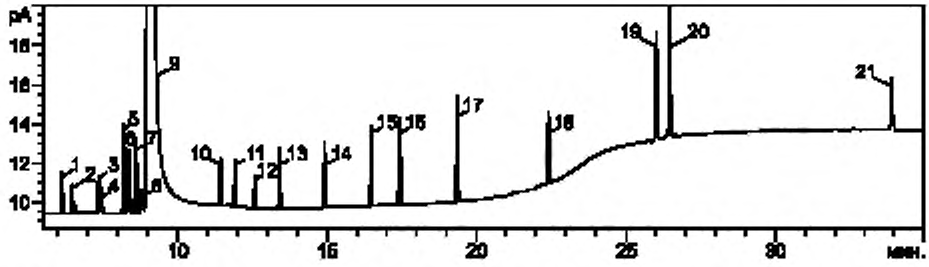
4.4.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

температура детектора, °С	220 — 250
температура испарителя (инжектора), °С	120 — 200
начальная температура термостата, °С	70
выдержка, мин.	8,5
скорость нагрева до температуры 220 °С, °С/мин	15
выдержка, мин.	15
коэффициент деления потока	40:1
газ-носитель	азот сжатый
скорость потока газа-носителя, дм^3/ч	0,048—0,072
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, обеспечивающих разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1.

4.4.2 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 представлена на рисунке 1.



1 — этиловый эфир; *2* — уксусный альдегид; *3* — ацетон; *4* — метилацетат; *5* — этилацетат; *6* — метанол; *7* — 2-бутанон; *8* — 2-пропанол; *9* — этанол; *10* — 2-бутанол; *11* — 1-пропанол; *12* — кротональдегид; *13* — изобутиловый спирт; *14* — 1-бутанол; *15* — изоамиловый спирт; *16* — 1-пентанол; *17* — 1-гексанол; *18* — бензальдегид; *19* — бензиловый спирт; *20* — 2-фенилэтанол; *21* — диэтилфталат

Рисунок 1 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP

Градуировочную характеристику получают, обрабатывая при помощи программного обеспечения полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов.

Для пересчета объемной доли X, %, определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию, c, мг/дм^3, используют формулу

$$c = X\,10000\,\rho, \qquad (1)$$

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

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели. Значение градуировочного коэффициента заносят в память компьютера.

4.4.3 Анализ образца

Перед проведением анализа образца проводят «холостой» анализ (без ввода образца) в условиях, указанных в 4.4.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки по 4.3.2.2.

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мм^3, 5 мм^3 или 1 мм^3 вводят 1 мм^3 образца водки или спирта и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 4.4.1.

Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси.

Проводят два параллельных анализа образца.

4.5 Обработка результатов измерений

4.5.1 Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящих в комплект хроматографа персонального компьютера или интегратора, в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать норматив оперативного контроля сходимости d, значения которого приведены в таблице 1. Контроль сходимости выполняют в соответствии с 4.7.2.

4.5.2 Результаты измерений содержания микропримесей выражают:

- метилового спирта — объемная доля в пересчете на безводный спирт, %;
- альдегидов, кетонов, ароматических спиртов, эфиров (этилового, метилацетата, этилацетата), сивушного масла (2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-гексанол, изобутиловый и изоамиловый спирты), диэтилфталата в миллиграммах на кубический дециметр, в пересчете на безводный спирт.

При пересчете на безводный спирт результаты умножают на коэффициент пересчета П, определяемый по формуле

$$\text{П} = 100 : P, \qquad (2)$$

где P — объемная доля этилового спирта в определяемом образце, %;

100 — объемная доля безводного спирта, %.

Результат определения содержания каждого токсичного вещества в водке и спирте этиловом представляют в виде

$$X \pm 0{,}01\ \delta X \text{ и } c \pm 0{,}01\ \delta c, \qquad (3)$$

где X — объемная доля в пересчете на безводный спирт, %;
c — массовая концентрация в пересчете на безводный спирт, мг/дм³;
δ — границы относительной погрешности измерения объемной доли или массовой концентрации каждого токсичного вещества, %.

Если полученный результат анализа менее нижней границы диапазона измеряемых содержаний, то в протоколах указывают полученный результат определяемых содержаний данного вещества по данному методу.

4.6 Характеристики погрешности измерений

4.6.1 Границы относительной погрешности в процентах измерения массовой концентрации или объемной доли микропримесей в водке или спирте при $P = 0{,}95$ приведены в таблице 2.

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Норматив оперативного контроля		
		сходимости d n=2, при P=0,95, %	воспроизводимости D m=2, при P=0,95, %	погрешности K при P=0,90, %
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/дм³ 1-пропанол, мг/дм³ 2-бутанол, мг/дм³ 1-бутанол, мг/дм³ 1-гексанол, мг/дм³ 1-пентанол, мг/дм³ изобутиловый спирт, мг/дм³ изоамиловый спирт, мг/дм³ Сложные эфиры, мг/дм³: метилацетат этилацетат Этиловый эфир, мг/дм³ Уксусный альдегид, мг/дм³ Кротональдегид, мг/дм³ Ароматический альдегид (бензальдегид), мг/дм³ Ароматические спирты: бензиловый спирт, мг/дм³ 2-фенилэтанол, мг/дм³ Кетоны, мг/дм³: ацетон 2-бутанон Диэтилфталат, мг/дм³	От 0,5 до 10,0 включ. Св. 10,0 » 1000 »	15 8	18 10	13 8,4
Метиловый спирт (объемная доля), %	От 0,0001 до 0,001 включ. Св. 0,001 » 0,01 » » 0,01 » 0,1 »	20 15 7	30 20 10	17 13 8,4

4.7 Оперативный контроль точности результатов измерений

4.7.1 Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений — в соответствии с таблицей 1.

4.7.2 Контроль сходимости

4.7.2.1 Контроль сходимости d проводят при каждом измерении сравнением результатов двух параллельных определений содержания токсичных веществ в образце по 3.2 одной и той же пробы, выполненных в соответствии с настоящим стандартом одним исполнителем на одном и том же приборе.

Таблица 2

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Границы относительной погрешности δ, %
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/дм^3 1-пропанол, мг/дм^3 2-бутанол, мг/дм^3 1-бутанол, мг/дм^3 1-гексанол, мг/дм^3 1-пентанол, мг/дм^3 изобутиловый спирт, мг/дм^3, изоамиловый спирт, мг/дм^3 Сложные эфиры, мг/дм^3: метилацетат этилацетат Этиловый эфир, мг/дм^3 Уксусный альдегид, мг/дм^3 Кротональдегид, мг/дм^3 Ароматический альдегид (бензальдегид),мг/дм^3 Ароматические спирты, мг/дм^3: бензиловый спирт 2-фенилэтанол Кетоны, мг/дм^3: ацетон 2-бутанон Диэтилфталат, мг/дм^3	От 0,5 до 10,0 включ. Св. 10,0 » 1000 »	±15 ±10
Метиловый спирт (объемная доля), %	От 0,0001 до 0,001 включ. Св. 0,001 » 0,01 » » 0,01 » 0,1 »	±20 ±15 ±10

4.7.2.2 Результаты контроля считают удовлетворительными при выполнении условий

$$\frac{200\,|\,C_{i1} - C_{i2}\,|}{|\,C_{i1} + C_{i2}\,|} \le d_i \quad \text{и} \quad \frac{200\,|\,X_1 - X_2\,|}{|\,X_1 + X_2\,|} \le d, \tag{4}$$

где C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных измерений содержания i-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, полученные по 4.7.2.1, мг/дм^3;

X_1, X_2 — результаты параллельных измерений содержания метилового спирта в анализируемой пробе, полученные по 4.7.2.1, объемная доля метилового спирта, %;

d_i, d — нормативы оперативного контроля сходимости (таблица 1) для i-го вещества и метилового спирта, %.

Если условия не выполняются, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

4.7.3 Контроль воспроизводимости

4.7.3.1 Контроль воспроизводимости D проводят, сравнивая результаты измерений содержания анализируемых веществ в двух образцах по 3.3 одной и той же пробы, выполненных в соответствии с настоящим стандартом разными исполнителями или одним исполнителем, но с использованием разных приборов.

4.7.3.2 Результаты контрольной процедуры считают удовлетворительными при выполнении условий

$$\frac{200\,|\,\bar{C}_{i1} - \bar{C}_{i2}\,|}{|\,\bar{C}_{i1} + \bar{C}_{i2}\,|} \le D_i \quad \text{и} \quad \frac{200\,|\,\bar{X}_1 - \bar{X}_2\,|}{|\,\bar{X}_1 + \bar{X}_2\,|} \le D, \tag{5}$$

где $\bar{C}_{i1}$, $\bar{C}_{i2}$ — результаты измерений содержания i-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, полученные по 4.7.3.1, мг/дм^3;

$\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ — результаты измерений содержания метилового спирта в анализируемой пробе, полученные по 4.7.3.1, объемная доля метилового спирта, %;

D_i, D — нормативы оперативного контроля воспроизводимости (таблица 1) для i-го вещества и метилового спирта, %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

4.7.4 Контроль погрешности

4.7.4.1 Контроль погрешности K результатов измерений проводят с использованием в качестве образцов для контроля аттестованных смесей по 4.3.3 настоящего стандарта объемной долей анализируемых веществ 0,001 — 0,01 % (0,8 — 100 мг/дм^3).

Образец для контроля анализируют в соответствии с настоящим стандартом.

4.7.4.2 Результаты контроля считают удовлетворительными при выполнении условий

$$\frac{100 \cdot |\overline{X} - X_0|}{X_0} \le K \text{ и } \frac{100 \cdot |\overline{C}_i - C_{i0}|}{C_{i0}} \le K_i, \qquad (6)$$

где X_0 — объемная доля метилового спирта в образце для контроля, %;

$\overline{C}_{i0}$ — массовая концентрация i-го вещества в образце для контроля, мг/дм^3;

$\overline{X}$, $\overline{C}_i$ — результаты измерений объемной доли метилового спирта, %, полученные по 4.7.4.1, и массовой концентрации, мг/дм^3, i-го вещества;

K, K_i — нормативы оперативного контроля погрешности (таблица 1) для метилового спирта и i-го вещества, %.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

4.8 Оценка результатов измерений

Присутствие на хроматограмме анализа спирта таких веществ, как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанол, 2-бутанон, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как непищевой и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ на хроматограмме анализа водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [16];
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора;
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010.

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 должен производиться 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 38.402-62-148—94 Альдегид уксусный технический
[2] ТУ 7506804-97—90 Эфир этиловый технический
[3] ТУ 6-09-14-2254—87 Кротональдегид для хроматографии
[4] ТУ 6-09-300—87 Метилацетат
[5] ТУ 6-09-667—76 Этилацетат
[6] ТУ 6-09-1709—77 Метанол-яд для хроматографии
[7] ТУ 6-09-783—76 1-Пропанол для хроматографии
[8] ТУ 6-09-4522—77 2-Пропанол для хроматографии
[9] ТУ 6-09-4708—77 1-Бутанол для хроматографии
[10] ТУ 6-09-664—76 2-Бутанол для хроматографии
[11] ТУ 6-09-4243—76 1-Пентанол для хроматографии
[12] ТУ 6-09-782—76 2-Бутанон для хроматографии
[13] ТУ 6-09-3487—99 1-Гексанол
[14] ТУ 6-09-14-1320—75 2-Фенилэтанол
[15] ТУ 64-19-134—91 Диэтилфталат
[16] ПБ-10-115—96 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России 18.04.95

УДК 663.5.543.06:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9109 9209

Ключевые слова: водка, этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-бутанон, 2-пропанол, этиловый спирт, 2-бутанол, 1-пропанол, кротональдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, диэтилфталат, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 14.08.2001. Подписано в печать 11.09.2001. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 1,20.
Тираж 900 экз. С 2001. Зак. 833.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

Изменение № 1 ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24.09.2004 № 16-ст

Дата введения 2005—03—01

Раздел 1. Первый абзац после слов «этилового эфира,» дополнить словами: «сложных эфиров (изобутилацетата, этилбутирата)»;

второй абзац после слов «метилового спирта» дополнить словом: «(метанолом)»;

последний абзац исключить.

Раздел 2. Исключить ссылку:

«ГОСТ 29227—91 (ИСО 835—1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования»;

дополнить ссылками:

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

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

ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».

Пункт 3.3 изложить в новой редакции:

«3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец водки или спирта по 3.2».

Пункт 4.1 изложить в новой редакции:

«4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей в образце водки или спирта и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа 45 мин».

Пункт 4.2 дополнить абзацами (после третьего):

«Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169»;

исключить абзацы:

(Продолжение см. с. 42)

«Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227»;

после абзаца «Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169» дополнить абзацами:

«Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 25—200 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 0,5—10 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00»;

после абзаца «Диэтилфталат [15]» дополнить абзацами:

«Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты) [16].

Этилбутират (этиловый эфир масляной кислоты) [17]»;

последний абзац после слов «Допускается применение» дополнить словом: «других».

Подпункт 4.3.3.2. Второй абзац после слова «2-пропанол,» дополнить словом: «изобутилацетат,»; после слова «1-пропанол» дополнить словом: «этилбутират,».

Подпункты 4.3.3.3—4.3.3.7 изложить в новой редакции (подпункт 4.3.3.8 исключить):

«4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,001%

4.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,1 см^3 метанола и по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 7,8 см^3 раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3, приготовленного по ГОСТ 4212 на водно-спиртовом растворе объемной долей этилового ректификованного спирта 40 %.

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

4.3.3.3.3 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят 0,1 см^3 метанола и по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 7,8 см^3 раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3, приготовленного по ГОСТ 4212 на этиловом ректификованном спирте.

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

(Продолжение см. с. 43)

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.4.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.4.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.5.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 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 веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.5.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.6 Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

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

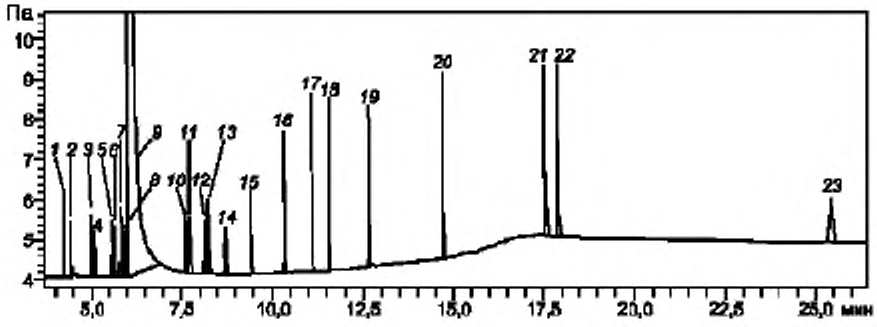
Подпункт 4.4.1 после слов «начальная температура термостата» дополнить словом: «колонок»;

после слов «скорость нагрева» дополнить словами: «термостата колонок»;

для параметра «коэффициент деления потока» заменить значение: 40:1 на 30:1;

(Продолжение см. с. 44)

рисунок 1 и подрисуночную подпись изложить в новой редакции (кроме наименования):



1 — этиловый эфир; *2* — уксусный альдегид; *3* — ацетон; *4* — метилацетат; *5* — этилацетат; *6* — метанол; *7* — 2-бутанон; *8* — 2-пропанол; *9* — этанол; *10* — изобутилацетат; *11* — 2-бутанол; *12* — 1-пропанол; *13* — этилбутират; *14* — кротональдегид; *15* — изобутиловый спирт; *16* — 1-бутанол; *17* — изоамиловый спирт; *18* — 1-пентанол; *19* — 1-гексанол; *20* — бензальдегид; *21* — бензиловый спирт; *22* — 2-фенилэтанол; *23* — диэтилфталат».

Подпункт 4.4.2. Формула (1). Экспликацию дополнить абзацем:

«10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм^3».

Подпункт 4.4.3. Третий абзац дополнить словами: «Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2:1»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—1».

Подпункт 4.5.1. Второй абзац изложить в новой редакции:

«Диапазоны измеряемых массовых концентраций определяемых токсичных веществ и объемных долей метилового спирта, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1»;

таблицу 1 изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 45)

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{rr}, %	Предел повторяемости r, r_r, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{RR}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Сивушное масло:	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
2-пропанол, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
1-пропанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-бутанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-гексанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-пентанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изобутиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изоамиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Сложные эфиры:					
метилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
этилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изобутилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
этилбутират, мг/дм^3	»	»	»	»	»

(Продолжение см. с. 46)

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_R, %	Предел повторяемости r, r_j, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Rj}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Этиловый эфир, мг/дм^3	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
Уксусный альдегид, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
Кротональдегид, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Ароматический альдегид: (бензальдегид), мг/дм^3	»	»	»	»	»
Ароматические спирты:					
бензиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-фенилэтанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Кетоны:					
ацетон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Диэтилфталат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 » 0,01 »	5	15	6	15
	» 0,01 » 0,1 »	4	10	5	10

* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.

(Продолжение см. с. 47)

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.1а:

«4.5.1а За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации *i*-го вещества или объемной доли метилового спирта, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формуле (1а):

$$\frac{2\cdot|C_{i1}-C_{i2}|\cdot 100}{(C_{i1}+C_{i2})}\le r_i \quad \text{и} \quad \frac{2\cdot|X_1-X_2|\cdot 100}{(X_1+X_2)}\le r, \qquad (1а)$$

где 2 — количество параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, мг/дм^3;

X_1, X_2 — результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %;

r_i, r — значения предела повторяемости *i*-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

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 4.4.3».

Подпункт 4.5.2. Заменить слово: «этилацетата)» на «этилацетата, изобутилацетата, этилбутирата)»;

третий, четвертый абзацы исключить.

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.3:

«4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

C_{icp}, мг/дм^3, $P = 0.95$, $\pm\delta$;

X_{cp}, объемная доля, %, $P = 0,95$, $\pm\delta$,

где C_{icp} — среднеарифметическое *n* результатов измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метилового спирта), признанных приемлемыми, мг/дм^3;

X_{cp} — среднеарифметическое *n* результатов измерений объемной доли метилового спирта, признанных приемлемыми, %;

$\pm\delta$ — границы относительной погрешности, %, определяют по таблице 1.

В случае, если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1], или выше границ диапазона измерений, установленных таблицей 1, результаты представляют в виде $C_{icp}<0,5$ мг/дм^3 или $C_{icp}>1000$ мг/дм^3 — для массовой концентрации *i*-го компонента и $X_{cp}<0,0001$ % или $X_{cp}>0,1$ % — для объемной доли метилового спирта».

(Продолжение см. с. 48)

Пункт 4.6, подпункт 4.6.1 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.6.2, 4.6.3:

«4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

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

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

4.6.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$ или $CD_{0,95}$ по формуле (3):

$$\left|C_{icp1} - C_{icp2}\right| \le CD_{i0,95} \quad \text{и} \quad \left|X_{cp1} - X_{cp2}\right| \le CD_{0,95}, \qquad (3)$$

где C_{icp1}, C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3;

X_{cp1}, X_{cp2} — средние значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %;

$CD_{i0,95}$ и $CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, и объемной доли метилового спирта, %, вычисляют по формуле (3а):

$$CD_{i0,95} = 2,77 \cdot 0,01\ C_{icp1,2}\sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \quad \text{и}$$

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01\ X_{cp1,2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (3а)$$

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

0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям массовой концентрации или объемной доле;

σ_{Ri}, σ_R — показатели воспроизводимости i-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

(Продолжение см. с. 49)

σ_R, σ_r — показатели повторяемости i-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации i-го вещества, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, вычисляют по формуле (3б);

$X_{cp1,2}$ — среднеарифметическое значение объемной доли метилового спирта, полученное в первой и второй лабораториях, %, вычисляют по формуле (3б):

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{icp1} + C_{icp2}}{2} \quad \text{и} \quad X_{cp1,2} = \frac{X_{cp1} + X_{cp2}}{2}. \qquad (3б)$$

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 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725—6».

Пункт 4.7 изложить в новой редакции; подпункты 4.7.1—4.7.4.2 исключить:

«4.7 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6 с применением контрольных карт Шухарта (пример построения их приведен в ГОСТ Р 51698, приложение В). При неудовлетворительных результатах контроля: например превышение предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют и устраняют причины этих отклонений.

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

Пункт 4.8 изложить в новой редакции:

«4.8 Оценка результатов измерений

Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бен-

(Продолжение см. с. 50)

зальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.

При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18]».

Раздел 5. Заменить ссылку: [16] на [19].

Приложение А. Библиография. Позицию [16] изложить в новой редакции:

«[16] ТУ 6—09—701—84 Изобутилацетат»;

дополнить позициями — [17] — [19]:

«[17] ТУ 6—09—18—29—86 Этилбутират

[18] М 10—26243—03 Идентификация летучих органических примесей в продуктах и полупродуктах спиртового и ликероводочного производства методом хромато-масс-спектрометрии. Утверждена Департаментом пищевой перерабатывающей промышленности и детского питания Минсельхоза России 23.06.2003 г.

[19] ПБ 03—576—03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России. М.: Изд-во ГУП «Научно-технический центр по безопасности промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.».

Библиографические данные дополнить кодом ОКС: 71.080.60;

ключевые слова изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 51)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51786—2001)

«Ключевые слова: этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метиловый спирт (метанол), 2-бутанон, 2-пропанол, этиловый спирт из пищевого сырья, изобутилацетат, 2-бутанол, 1-пропанол, этилбутират, кротональдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, диэтилфталат, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод, хромато-масс-спектрометрический метод».

(ИУС № 12 2004 г.)

Изменение № 2 ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29.11.2012 № 1426-ст

Дата введения — 2013—07—01

Раздел 1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые (далее — водки), спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья (далее — спирт) и устанавливает газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей, не характерных для водки и спирта: компонентов сивушного масла (2-бутанола, 1-пентанола, 1-гексанола), кротональдегида, кетонов (ацетона и 2-бутанона), ароматических спиртов (бензилового и 2-фенилэтанола), ароматического альдегида (бензальдегида), этилового эфира, сложных эфиров (изобутилацетата, этилбутирата, этиллактата)»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных для установления подлинности водки и спирта по наличию токсичных микропримесей, не характерных для водки и спирта из пищевого сырья, и накопления статистических данных по содержанию микропримесей, образующихся при нарушении технологических режимов производства водки и спирта или условий их хранения».

Раздел 2. Исключить ссылки: ГОСТ 5363—93, ГОСТ 5964—93 и их наименования;

дополнить ссылками:

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

ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа»;

заменить ссылку: «ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006» на «ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009»; «ГОСТ Р 8.563—96» на «ГОСТ Р 8.563—2009»;

для ГОСТ Р 8.563—2009 заменить слово: «выполнения» на «(методы)».

Пункт 3.1. Заменить ссылки: ГОСТ 5363 на ГОСТ Р 52472, ГОСТ 5964 на ГОСТ Р 52473.

Пункт 3.2 изложить в новой редакции:

«3.2 Подготавливают образец водки или спирта. Для этого из пробы водки или спирта, отобранной по 3.1 и направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую испытуемым образцом, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ продукта».

Пункт 4.2. Двенадцатый абзац после слов «Колонка газохроматографическая капиллярная». Заменить слова: «HP-FFAP (США) 50 м × 0,32 мм × × 0,52 мкм» на «с нанесенной жидкой фазой — полиэтиленгликоль, моди-

фицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0,52 мкм»;

заменить абзац:

«Диэтилфталат [15]» на

«Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты) [15]».

Подпункт 4.3.3.2. Второй абзац после слова «1-пентанол.» дополнить словом: «этиллактат»;

исключить слово: «диэтилфталат».

Подпункт 4.3.3.3 дополнить подпунктом — 4.3.3.3.2а (после подпункта 4.3.3.3.2):

«4.3.3.3.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.3.4а (после подпункта 4.3.3.3.4):

«4.3.3.3.4а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$».

Подпункт 4.3.3.4 дополнить подпунктом 4.3.3.4.1а (после подпункта 4.3.3.4.1):

«4.3.3.4.1а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.4.2а (после подпункта 4.3.3.4.2):

«4.3.3.4.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$».

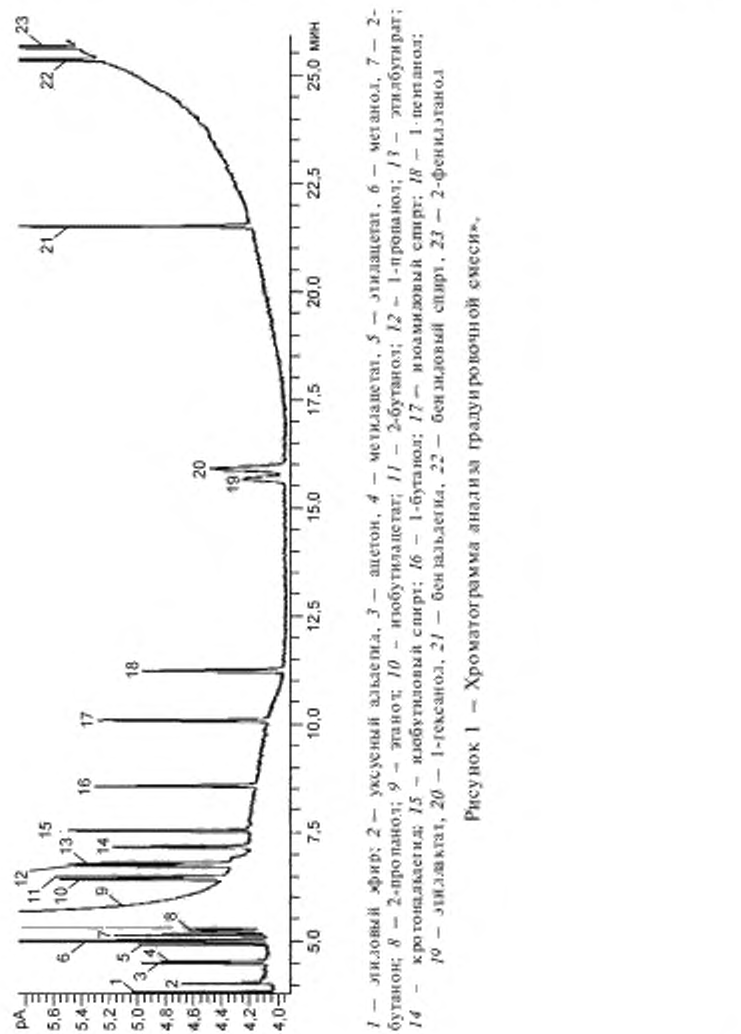
Подпункт 4.3.3.5 дополнить подпунктом — 4.3.3.5.1а (после подпункта 4.3.3.5.1):

«4.3.3.5.1а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,0001 % для всех веществ составляет ± 5 % при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.5.2а (после подпункта 4.3.3.5.2):

«4.3.3.5.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,0001 % для всех веществ составляет ± 5 % при $P = 0{,}95$».

Подпункт 4.4.2. Рисунок 1, подрисуночную подпись и наименование изложить в новой редакции:



1 — этиловый эфир; *2* — ужусный альдегид, *3* — ацетон, *4* — метилацетат, *5* — этилацетат, *6* — метанол, *7* — 2-бутанон; *8* — 2-пропанол; *9* — этанол; *10* — изобутилацетат; *11* — 2-бутанол; *12* — 1-пропанол; *13* — этилбутират; *14* — кротональдегид; *15* — изобутиловый спирт; *16* — 1-бутанол; *17* — изоамиловый спирт; *18* — 1-пентанол; *19* — этиллактат, *20* — 1-гексанол, *21* — бензальдегид, *22* — бензиловый спирт, *23* — 2-фенилэтанол

Рисунок 1 – Хроматограмма анализа градуировочной смеси».

Подпункт 4.5.1. Таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, $\sigma_{r'}$, %	Предел повторяемости r, $r_{r'}$, % (P = =0,95 n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, $\sigma_{R'}$, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, $\pm\delta$ % (P = = 0,95)
Сивушное масло:					
2-пропанол, мг/дм³	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
1-пропанол, мг/дм³	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
2-бутанол, мг/дм³	То же	То же	То же	То же	То же
1-бутанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
1-гексанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
1-пентанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
изобутиловый спирт, мг/дм³	»	»	»	»	»
изоамиловый спирт, мг/дм³	»	»	»	»	»
Сложные эфиры:					
метилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
изобутилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этилбутират, мг/дм³	»	»	»	»	»
этиллактат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этиловый эфир, мг/дм³	»	»	»	»	»
уксусный альдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»
кротональдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»
Ароматический альдегид:					
бензальдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{rj}, %	Предел повторяемости r, r_j, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Rj}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, $\pm\delta_j$ % (P = 0,95)
Ароматические спирты:					
бензиловый спирт, мг/дм^3	Св. 10 до 1000 включ.	14	10	5	10
2-фенилэтанол, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
Кетоны:					
ацетон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 » 0,01 »	5	15	6	15
	» 0,01 » 0,1 »	4	10	5	10

* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.

Подпункт 4.5.1а. Формула (1а). Экспликацию изложить в новой редакции:

«где 2 — число параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

X_1, X_2 — результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %, в пересчете на безводный спирт;

100 — множитель для пересчета в проценты;

r_i, r — значение предела повторяемости (таблица 1) i-го вещества и метилового спирта, %».

Подпункт 4.5.2 после слова «этилбутирата,» дополнить словом: «этиллактата»;

исключить слово: «диэтилфталата»;

формула (2). Экспликация. Первый абзац изложить в новой редакции:

«где P — объемная доля этилового спирта в анализируемом образце, %, определяемая по ГОСТ 52473 — для спирта и по ГОСТ 52472 — для водки».

Подпункт 4.5.3 изложить в новой редакции:

«4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$C_{i\text{ср}} \pm \Delta_{ic}$ ($P = 0{,}95$), мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{\text{ср}} \pm \Delta_x$ ($P = 0{,}95$), объемная доля, %, в пересчете на безводный спирт,

где $C_{i\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола), признанных приемлемыми, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений объемной доли метанола, признанных приемлемыми, %, в пересчете на безводный спирт;

$\pm \Delta_{ic}$ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола), мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$\pm \Delta_x$ — границы абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола, %, в пересчете на безводный спирт.

Значение абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола) $\pm\Delta_{ic}$, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт, и значение абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола $\pm \Delta_x$, %, в пересчете на безводный спирт, рассчитывают по формулам:

$$\pm \Delta_{ic} = \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_{i\text{ср}} \text{ и } \pm \Delta_x = \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{\text{ср}}, \qquad (2а)$$

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

$\pm \delta_i$, $\pm \delta$ — границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации i-го вещества и объемной доли метилового спирта, %, (таблица 1)».

Пункт 4.5 дополнить подпунктами — 4.5.4, 4.5.5:

«4.5.4 Полученные значения абсолютной погрешности округляют до двух значащих цифр, при этом числовое значение результата измерений ($C_{i\text{ср}}$ и $X_{\text{ср}}$) после округления должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности.

4.5.5 В случае если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1] или выше границ диапазона измерений, установленных таблицей 1, результаты представляют в виде $C_{i\text{ср}} < 0{,}5$ мг/дм^3 или $C_{i\text{ср}} > 1000$ мг/дм^3 для массовой концентрации i-го компонента и

$X_{ср} < 0{,}0001$ % или $X_{ср} > 0{,}1$ % — для объемной доли метилового спирта».

Подпункт 4.6.3. Формула (3). Экспликацию изложить в новой редакции:

«где $C_{i,ср1}$, $C_{кр2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{ср1}$, $X_{ср2}$ — среднеарифметические значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %, в пересчете на безводный спирт;

$CD_{i0,95}$, $CD_{0\,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт, и объемной доли метилового спирта, %, в пересчете на безводный спирт, которые вычисляют по формуле (3а)»;

формула (3а). Экспликация. Шестой, седьмой абзацы изложить в новой редакции:

«$C_{i,ср1.2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации i-го вещества, полученных в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{ср1.2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения объемной доли метилового спирта, полученных в первой и второй лабораториях, %, в пересчете на безводный спирт, вычисляют по формуле (3б):».

Пункт 4.7 изложить в новой редакции:

«4.7 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 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6 и метод контроля стабильности показателя правильности по 6.2.4 или 6.2.5 ГОСТ Р ИСО 5725—6 с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в Руководстве по качеству лаборатории в соответствии с 4.2 ГОСТ ИСО/МЭК 17025 и Б.14 ГОСТ Р 8.563.

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

Р 51698 (приложение В).

Контроль стабильности показателя правильности результатов измерений проводят с использованием в качестве образца для контроля одного из образцов аттестованных градуировочных смесей, приготовленных по 4.3.3 и не используемого при градуировке хроматографа в соответствии с 4.4.2.

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

Стандарт дополнить разделом 6:

«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».

Приложение А. Библиография. Позицию [15] изложить в новой редакции:

«[15] ТУ 6-09-4907—80 Этиллактат».

Библиографические данные. Ключевые слова. Заменить слова: «этиловый спирт» на «спирт этиловый ректификованный», «диэтилфталат» на «этиллактат».

(ИУС № 2 2013 г.)

Изменение № 1 ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24.09.2004 № 16-ст

Дата введения 2005—03—01

Раздел 1. Первый абзац после слов «этилового эфира,» дополнить словами: «сложных эфиров (изобутилацетата, этилбутирата)»;

второй абзац после слов «метилового спирта» дополнить словом: «(метанолом)»;

последний абзац исключить.

Раздел 2. Исключить ссылку:

«ГОСТ 29227—91 (ИСО 835—1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования»;

дополнить ссылками:

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

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

ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».

Пункт 3.3 изложить в новой редакции:

«3.3 Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец водки или спирта по 3.2».

Пункт 4.1 изложить в новой редакции:

«4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей в образце водки или спирта и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа 45 мин».

Пункт 4.2 дополнить абзацами (после третьего):

«Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169»;

исключить абзацы:

(Продолжение см. с. 42)

«Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227»;

после абзаца «Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169» дополнить абзацами:

«Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 25—200 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 0,5—10 мм^3, номер по Госреестру средств измерений № 19847—00»;

после абзаца «Диэтилфталат [15]» дополнить абзацами:

«Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты) [16].

Этилбутират (этиловый эфир масляной кислоты) [17]»;

последний абзац после слов «Допускается применение» дополнить словом: «других».

Подпункт 4.3.3.2. Второй абзац после слова «2-пропанол,» дополнить словом: «изобутилацетат,»; после слова «1-пропанол» дополнить словом: «этилбутират,».

Подпункты 4.3.3.3—4.3.3.7 изложить в новой редакции (подпункт 4.3.3.8 исключить):

«4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,001%

4.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,1 см^3 метанола и по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 7,8 см^3 раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3, приготовленного по ГОСТ 4212 на водно-спиртовом растворе объемной долей этилового ректификованного спирта 40 %.

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

4.3.3.3.3 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 250 см^3 этилового ректификованного спирта и микродозатором вносят 0,1 см^3 метанола и по 0,01 см^3 каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 7,8 см^3 раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3, приготовленного по ГОСТ 4212 на этиловом ректификованном спирте.

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

(Продолжение см. с. 43)

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.4.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.4.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 500 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.5.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 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 веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.5.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 250 $см^3$ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 $см^3$ вносят 100 $см^3$ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.6 Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

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

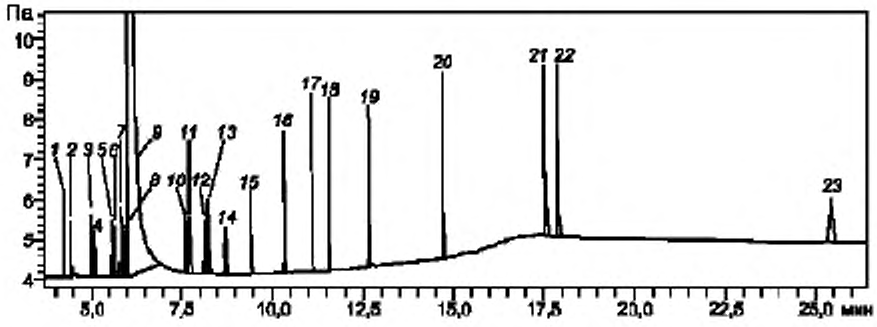
Подпункт 4.4.1 после слов «начальная температура термостата» дополнить словом: «колонок»;

после слов «скорость нагрева» дополнить словами: «термостата колонок»;

для параметра «коэффициент деления потока» заменить значение: 40:1 на 30:1;

(Продолжение см. с. 44)

рисунок 1 и подрисуночную подпись изложить в новой редакции (кроме наименования):



1 — этиловый эфир; *2* — уксусный альдегид; *3* — ацетон; *4* — метилацетат; *5* — этилацетат; *6* — метанол; *7* — 2-бутанон; *8* — 2-пропанол; *9* — этанол; *10* — изобутилацетат; *11* — 2-бутанол; *12* — 1-пропанол; *13* — этилбутират; *14* — кротональдегид; *15* — изобутиловый спирт; *16* — 1-бутанол; *17* — изоамиловый спирт; *18* — 1-пентанол; *19* — 1-гексанол; *20* — бензальдегид; *21* — бензиловый спирт; *22* — 2-фенилэтанол; *23* — диэтилфталат».

Подпункт 4.4.2. Формула (1). Экспликацию дополнить абзацем:

«10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм^3».

Подпункт 4.4.3. Третий абзац дополнить словами: «Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2:1»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—1».

Подпункт 4.5.1. Второй абзац изложить в новой редакции:

«Диапазоны измеряемых массовых концентраций определяемых токсичных веществ и объемных долей метилового спирта, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1»;

таблицу 1 изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 45)

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{rr}, %	Предел повторяемости r, r_r, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{RR}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Сивушное масло:	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
2-пропанол, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
1-пропанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-бутанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-гексанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
1-пентанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изобутиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изоамиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Сложные эфиры:					
метилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
этилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
изобутилацетат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
этилбутират, мг/дм^3	»	»	»	»	»

(Продолжение см. с. 46)

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_R, %	Предел повторяемости r, r_j, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Rj}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Этиловый эфир, мг/дм^3	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
Уксусный альдегид, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
Кротональдегид, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Ароматический альдегид: (бензальдегид), мг/дм^3	»	»	»	»	»
Ароматические спирты:					
бензиловый спирт, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-фенилэтанол, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Кетоны:					
ацетон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Диэтилфталат, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 » 0,01 »	5	15	6	15
	» 0,01 » 0,1 »	4	10	5	10

* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.

(Продолжение см. с. 47)

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.1а:

«4.5.1а За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации *i*-го вещества или объемной доли метилового спирта, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формуле (1а):

$$\frac{2\cdot|C_{i1}-C_{i2}|\cdot 100}{(C_{i1}+C_{i2})}\le r_i \quad \text{и} \quad \frac{2\cdot|X_1-X_2|\cdot 100}{(X_1+X_2)}\le r, \qquad (1а)$$

где 2 — количество параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, мг/дм^3;

X_1, X_2 — результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %;

r_i, r — значения предела повторяемости *i*-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

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 4.4.3».

Подпункт 4.5.2. Заменить слово: «этилацетата)» на «этилацетата, изобутилацетата, этилбутирата)»;

третий, четвертый абзацы исключить.

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.3:

«4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

C_{icp}, мг/дм^3, $P = 0.95$, $\pm\delta$;

X_{cp}, объемная доля, %, $P = 0,95$, $\pm\delta$,

где C_{icp} — среднеарифметическое *n* результатов измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метилового спирта), признанных приемлемыми, мг/дм^3;

X_{cp} — среднеарифметическое *n* результатов измерений объемной доли метилового спирта, признанных приемлемыми, %;

$\pm\delta$ — границы относительной погрешности, %, определяют по таблице 1.

В случае, если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1], или выше границ диапазона измерений, установленных таблицей 1, результаты представляют в виде $C_{icp}<0,5$ мг/дм^3 или $C_{icp}>1000$ мг/дм^3 — для массовой концентрации *i*-го компонента и $X_{cp}<0,0001$ % или $X_{cp}>0,1$ % — для объемной доли метилового спирта».

(Продолжение см. с. 48)

Пункт 4.6, подпункт 4.6.1 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.6.2, 4.6.3:

«4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.6.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

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

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

4.6.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i0,95}$ или $CD_{0,95}$ по формуле (3):

$$\left|C_{icp1} - C_{icp2}\right| \le CD_{i0,95} \quad \text{и} \quad \left|X_{cp1} - X_{cp2}\right| \le CD_{0,95}, \qquad (3)$$

где C_{icp1}, C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3;

X_{cp1}, X_{cp2} — средние значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %;

$CD_{i0,95}$ и $CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, и объемной доли метилового спирта, %, вычисляют по формуле (3а):

$$CD_{i0,95} = 2,77 \cdot 0,01\ C_{icp1,2}\sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \quad \text{и}$$

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01\ X_{cp1,2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (3а)$$

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

0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям массовой концентрации или объемной доле;

σ_{Ri}, σ_R — показатели воспроизводимости i-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

(Продолжение см. с. 49)

σ_R, σ_r — показатели повторяемости i-го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации i-го вещества, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, вычисляют по формуле (3б);

$X_{cp1,2}$ — среднеарифметическое значение объемной доли метилового спирта, полученное в первой и второй лабораториях, %, вычисляют по формуле (3б):

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{icp1} + C_{icp2}}{2} \quad \text{и} \quad X_{cp1,2} = \frac{X_{cp1} + X_{cp2}}{2}. \qquad (3б)$$

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 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725—6».

Пункт 4.7 изложить в новой редакции; подпункты 4.7.1—4.7.4.2 исключить:

«4.7 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6 с применением контрольных карт Шухарта (пример построения их приведен в ГОСТ Р 51698, приложение В). При неудовлетворительных результатах контроля: например превышение предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют и устраняют причины этих отклонений.

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

Пункт 4.8 изложить в новой редакции:

«4.8 Оценка результатов измерений

Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бен-

(Продолжение см. с. 50)

зальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.

При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18]».

Раздел 5. Заменить ссылку: [16] на [19].

Приложение А. Библиография. Позицию [16] изложить в новой редакции:

«[16] ТУ 6—09—701—84 Изобутилацетат»;

дополнить позициями — [17] — [19]:

«[17] ТУ 6—09—18—29—86 Этилбутират

[18] М 10—26243—03 Идентификация летучих органических примесей в продуктах и полупродуктах спиртового и ликероводочного производства методом хромато-масс-спектрометрии. Утверждена Департаментом пищевой перерабатывающей промышленности и детского питания Минсельхоза России 23.06.2003 г.

[19] ПБ 03—576—03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором России. М.: Изд-во ГУП «Научно-технический центр по безопасности промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.».

Библиографические данные дополнить кодом ОКС: 71.080.60;

ключевые слова изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 51)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51786—2001)

«Ключевые слова: этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метиловый спирт (метанол), 2-бутанон, 2-пропанол, этиловый спирт из пищевого сырья, изобутилацетат, 2-бутанол, 1-пропанол, этилбутират, кротональдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, диэтилфталат, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод, хромато-масс-спектрометрический метод».

(ИУС № 12 2004 г.)

Изменение № 2 ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29.11.2012 № 1426-ст

Дата введения — 2013—07—01

Раздел 1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые (далее — водки), спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья (далее — спирт) и устанавливает газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей, не характерных для водки и спирта: компонентов сивушного масла (2-бутанола, 1-пентанола, 1-гексанола), кротональдегида, кетонов (ацетона и 2-бутанона), ароматических спиртов (бензилового и 2-фенилэтанола), ароматического альдегида (бензальдегида), этилового эфира, сложных эфиров (изобутилацетата, этилбутирата, этиллактата)»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных для установления подлинности водки и спирта по наличию токсичных микропримесей, не характерных для водки и спирта из пищевого сырья, и накопления статистических данных по содержанию микропримесей, образующихся при нарушении технологических режимов производства водки и спирта или условий их хранения».

Раздел 2. Исключить ссылки: ГОСТ 5363—93, ГОСТ 5964—93 и их наименования;

дополнить ссылками:

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

ГОСТ Р 52473—2005 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа»;

заменить ссылку: «ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006» на «ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009»; «ГОСТ Р 8.563—96» на «ГОСТ Р 8.563—2009»;

для ГОСТ Р 8.563—2009 заменить слово: «выполнения» на «(методы)».

Пункт 3.1. Заменить ссылки: ГОСТ 5363 на ГОСТ Р 52472, ГОСТ 5964 на ГОСТ Р 52473.

Пункт 3.2 изложить в новой редакции:

«3.2 Подготавливают образец водки или спирта. Для этого из пробы водки или спирта, отобранной по 3.1 и направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 $см^3$, предварительно ополоснутую испытуемым образцом, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ продукта».

Пункт 4.2. Двенадцатый абзац после слов «Колонка газохроматографическая капиллярная». Заменить слова: «HP-FFAP (США) 50 м × 0,32 мм × × 0,52 мкм» на «с нанесенной жидкой фазой — полиэтиленгликоль, моди-

фицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0,52 мкм»;

заменить абзац:

«Диэтилфталат [15]» на

«Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты) [15]».

Подпункт 4.3.3.2. Второй абзац после слова «1-пентанол.» дополнить словом: «этиллактат»;

исключить слово: «диэтилфталат».

Подпункт 4.3.3.3 дополнить подпунктом — 4.3.3.3.2а (после подпункта 4.3.3.3.2):

«4.3.3.3.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.3.4а (после подпункта 4.3.3.3.4):

«4.3.3.3.4а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$».

Подпункт 4.3.3.4 дополнить подпунктом 4.3.3.4.1а (после подпункта 4.3.3.4.1):

«4.3.3.4.1а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.4.2а (после подпункта 4.3.3.4.2):

«4.3.3.4.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при $P = 0{,}95$».

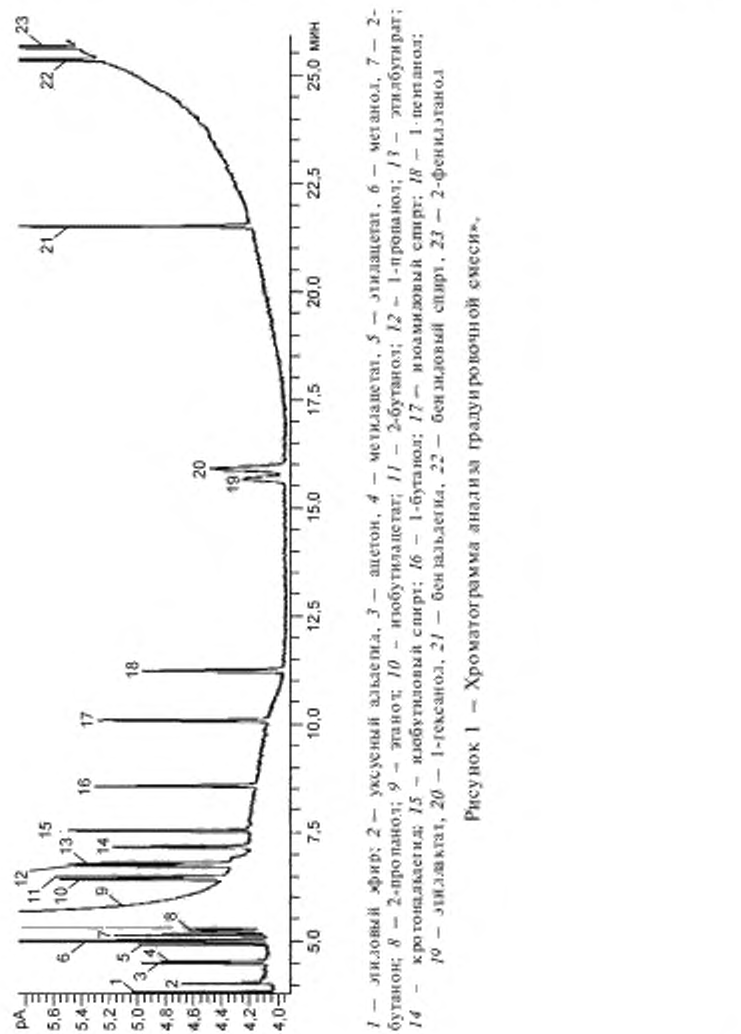
Подпункт 4.3.3.5 дополнить подпунктом — 4.3.3.5.1а (после подпункта 4.3.3.5.1):

«4.3.3.5.1а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок объемной долей веществ 0,0001 % для всех веществ составляет ± 5 % при $P = 0{,}95$»;

дополнить подпунктом — 4.3.3.5.2а (после подпункта 4.3.3.5.2):

«4.3.3.5.2а Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта объемной долей веществ 0,0001 % для всех веществ составляет ± 5 % при $P = 0{,}95$».

Подпункт 4.4.2. Рисунок 1, подрисуночную подпись и наименование изложить в новой редакции:



1 — этиловый эфир; *2* — ужусный альдегид, *3* — ацетон, *4* — метилацетат, *5* — этилацетат, *6* — метанол, *7* — 2-бутанон; *8* — 2-пропанол; *9* — этанол; *10* — изобутилацетат; *11* — 2-бутанол; *12* — 1-пропанол; *13* — этилбутират; *14* — кротональдегид; *15* — изобутиловый спирт; *16* — 1-бутанол; *17* — изоамиловый спирт; *18* — 1-пентанол; *19* — этиллактат, *20* — 1-гексанол, *21* — бензальдегид, *22* — бензиловый спирт, *23* — 2-фенилэтанол

Рисунок 1 – Хроматограмма анализа градуировочной смеси».

Подпункт 4.5.1. Таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, $\sigma_{r'}$, %	Предел повторяемости r, $r_{r'}$, % (P = =0,95 n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, $\sigma_{R'}$, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, $\pm\delta$ % (P = = 0,95)
Сивушное масло:					
2-пропанол, мг/дм³	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
1-пропанол, мг/дм³	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
2-бутанол, мг/дм³	То же	То же	То же	То же	То же
1-бутанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
1-гексанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
1-пентанол, мг/дм³	»	»	»	»	»
изобутиловый спирт, мг/дм³	»	»	»	»	»
изоамиловый спирт, мг/дм³	»	»	»	»	»
Сложные эфиры:					
метилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
изобутилацетат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этилбутират, мг/дм³	»	»	»	»	»
этиллактат, мг/дм³	»	»	»	»	»
этиловый эфир, мг/дм³	»	»	»	»	»
уксусный альдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»
кротональдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»
Ароматический альдегид:					
бензальдегид, мг/дм³	»	»	»	»	»

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{rj}, %	Предел повторяемости r, r_j, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Rj}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, $\pm\delta_j$ % (P = 0,95)
Ароматические спирты:					
бензиловый спирт, мг/дм^3	Св. 10 до 1000 включ.	14	10	5	10
2-фенилэтанол, мг/дм^3	То же	То же	То же	То же	То же
Кетоны:					
ацетон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
2-бутанон, мг/дм^3	»	»	»	»	»
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 » 0,01 »	5	15	6	15
	» 0,01 » 0,1 »	4	10	5	10

* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.

Подпункт 4.5.1а. Формула (1а). Экспликацию изложить в новой редакции:

«где 2 — число параллельных определений;

C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i-го вещества (кроме метилового спирта) в анализируемой пробе, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

X_1, X_2 — результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта в анализируемой пробе, %, в пересчете на безводный спирт;

100 — множитель для пересчета в проценты;

r_i, r — значение предела повторяемости (таблица 1) i-го вещества и метилового спирта, %».

Подпункт 4.5.2 после слова «этилбутирата,» дополнить словом: «этиллактата»;

исключить слово: «диэтилфталата»;

формула (2). Экспликация. Первый абзац изложить в новой редакции:

«где P — объемная доля этилового спирта в анализируемом образце, %, определяемая по ГОСТ 52473 — для спирта и по ГОСТ 52472 — для водки».

Подпункт 4.5.3 изложить в новой редакции:

«4.5.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$C_{i\text{ср}} \pm \Delta_{ic}$ ($P = 0{,}95$), мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{\text{ср}} \pm \Delta_x$ ($P = 0{,}95$), объемная доля, %, в пересчете на безводный спирт,

где $C_{i\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола), признанных приемлемыми, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{\text{ср}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений объемной доли метанола, признанных приемлемыми, %, в пересчете на безводный спирт;

$\pm \Delta_{ic}$ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола), мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$\pm \Delta_x$ — границы абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола, %, в пересчете на безводный спирт.

Значение абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации i-го вещества (кроме метанола) $\pm\Delta_{ic}$, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт, и значение абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола $\pm \Delta_x$, %, в пересчете на безводный спирт, рассчитывают по формулам:

$$\pm \Delta_{ic} = \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_{i\text{ср}} \text{ и } \pm \Delta_x = \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{\text{ср}}, \qquad (2а)$$

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

$\pm \delta_i$, $\pm \delta$ — границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации i-го вещества и объемной доли метилового спирта, %, (таблица 1)».

Пункт 4.5 дополнить подпунктами — 4.5.4, 4.5.5:

«4.5.4 Полученные значения абсолютной погрешности округляют до двух значащих цифр, при этом числовое значение результата измерений ($C_{i\text{ср}}$ и $X_{\text{ср}}$) после округления должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности.

4.5.5 В случае если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1] или выше границ диапазона измерений, установленных таблицей 1, результаты представляют в виде $C_{i\text{ср}} < 0{,}5$ мг/дм^3 или $C_{i\text{ср}} > 1000$ мг/дм^3 для массовой концентрации i-го компонента и

$X_{ср} < 0{,}0001$ % или $X_{ср} > 0{,}1$ % — для объемной доли метилового спирта».

Подпункт 4.6.3. Формула (3). Экспликацию изложить в новой редакции:

«где $C_{i,ср1}$, $C_{кр2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{ср1}$, $X_{ср2}$ — среднеарифметические значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %, в пересчете на безводный спирт;

$CD_{i0,95}$, $CD_{0\,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i-го вещества, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт, и объемной доли метилового спирта, %, в пересчете на безводный спирт, которые вычисляют по формуле (3а)»;

формула (3а). Экспликация. Шестой, седьмой абзацы изложить в новой редакции:

«$C_{i,ср1.2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации i-го вещества, полученных в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

$X_{ср1.2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения объемной доли метилового спирта, полученных в первой и второй лабораториях, %, в пересчете на безводный спирт, вычисляют по формуле (3б):».

Пункт 4.7 изложить в новой редакции:

«4.7 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 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725—6 и метод контроля стабильности показателя правильности по 6.2.4 или 6.2.5 ГОСТ Р ИСО 5725—6 с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в Руководстве по качеству лаборатории в соответствии с 4.2 ГОСТ ИСО/МЭК 17025 и Б.14 ГОСТ Р 8.563.

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

Р 51698 (приложение В).

Контроль стабильности показателя правильности результатов измерений проводят с использованием в качестве образца для контроля одного из образцов аттестованных градуировочных смесей, приготовленных по 4.3.3 и не используемого при градуировке хроматографа в соответствии с 4.4.2.

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

Стандарт дополнить разделом 6:

«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».

Приложение А. Библиография. Позицию [15] изложить в новой редакции:

«[15] ТУ 6-09-4907—80 Этиллактат».

Библиографические данные. Ключевые слова. Заменить слова: «этиловый спирт» на «спирт этиловый ректификованный», «диэтилфталат» на «этиллактат».

(ИУС № 2 2013 г.)

ОКС 67.160.10

Группа Н79

Поправка к ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 1. После последнего абзаца	—	Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных о наличии токсичных микропримесей, не характерных для водки и этилового спирта из пищевого сырья.

См. Изменение № 1, ИУС № 12—2004

Пункт 4.8	**4.8 Оценка результатов измерений** Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.	4.8 При обнаружении пиков неизвестных веществ их идентификацию проводят по [18].

(Продолжение см. с. 30)

Продолжение

В каком месте	Напечатано	Должно быть
	При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18].	

(ИУС № 9 2008 г.)

Поправка к ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 1. После последнего абзаца	—	Метод применяют для исследовательских работ и накопления статистических данных о наличии токсичных микропримесей, не характерных для водки и этилового спирта из пищевого сырья.
Пункт 4.8	**4.8 Оценка результатов измерений** Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол, (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.	4.8

Продолжение

В каком месте	Напечатано	Должно быть
	При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18].	

(ИУС № 9 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru