МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32841— 2014

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение этанола в ароматобразующих соединениях методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Некоммерческой организацией «Российский союз производителей соков» (РСПС)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 июня 2014 г. № 45-2014)

За принятие голосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 февраля 2015 г. № 77-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32841–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы 3
6 Отбор и подготовка проб 3
7 Подготовка к проведению измерений 4
8 Проведение измерений 4
9 Метрологические характеристики 8
10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 10
11 Требования безопасности 10
Приложение А (рекомендуемое) Порядок подготовки хроматографической колонки и определение ее эффективности 11
Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм 12
Приложение В (рекомендуемое) Оперативный контроль погрешности (точности) результатов измерений с использованием образцов для контроля (ОК) 14
Библиография 15

МКС 67.050
67.080

Поправка к ГОСТ 32841—2014 Продукция соковая. Определение этанола в ароматобразующих соединениях методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 7 2019 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение этанола в ароматобразующих соединениях методом газовой хроматографии

Juice products.
Determination of ethanol in aromatic substances by gas chromatography

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на натуральные и концентрированные натуральные фруктовые и овощные ароматобразующие вещества и устанавливает газохроматографический метод определения массовой и объемной доли этанола (этилового спирта).

Диапазон измерения массовой доли этанола — от 0,25 % до 10 % включительно, объемной доли — от 0,31 % до 13 % включительно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойства веществ и материалов

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

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

ГОСТ 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты[1]

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

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

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

ГОСТ 3022–80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ ISO 3696–2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля[2]

[1] На территории Российской федерации действует ГОСТ Р 12.1.019–2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

[2] На территории Российской федерации действует ГОСТ Р 52501–2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

Издание официальное

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

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

ГОСТ 9293–74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 14618.10–78 Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления

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

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

ГОСТ 17567–81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры

ГОСТ 26703–93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28311–89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 32049–2013 Ароматизаторы пищевые. Общие технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **натуральные фруктовые или овощные ароматобразующие вещества:** Смесь природных летучих и нелетучих соединений, которая формирует естественные вкус и запах фруктов или овощей либо соков из них и может быть получена с использованием физических способов из одноименных фруктов или овощей и (или) соков из них.

3.2 **концентрированные натуральные фруктовые или овощные ароматобразующие вещества:** Жидкие продукты, в которых содержатся натуральные ароматобразующие фруктовые или овощные вещества, произведенные с использованием физических способов из одноименных фруктов или овощей и (или) соков из них в количестве, превышающем их естественное содержание во фруктах или в овощах либо в соках из них не менее чем в четыре раза.

4 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении летучих компонентов ароматобразующих соединений в капиллярной колонке в изотермическом режиме с последующим детектированием этанола на пламенно-ионизационном детекторе.

Продолжительность определения — не более 30 мин.

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

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

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

5.1 Хроматограф газовый, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, с техническими и метрологическими характеристиками, указанными в таблице 1, делителем потока и программным обеспечением для сбора и обработки данных.

Таблица 1

Технические характеристики		Метрологические характеристики	
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более	Предел детектирования по гептану, не менее	Относительное среднеквадратичное отклонение выходных сигналов (высота, площадь и время удерживания), не более	Относительное изменение выходного сигнала (площадь и время удерживания) за 48 ч непрерывной работы, не более
$2 \cdot 10^{-14}$ А	$5 \cdot 10^{-12}$ г/см^3	2 %	4 %

5.2 Колонка газохроматографическая капиллярная длинной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, со стационарной фазой на основе эфиров полиэтиленгликоля, позволяющая получить требуемое хроматографическое разделение, толщиной слоя 0,25 мкм[1].

5.3 Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания 120 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г.

5.4 Микрошприцы с ценой деления 1 мм^3 и пределом СКО случайной составляющей погрешности не более 2 %.

5.5 Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема от 100 до 1000 мм^3 с допускаемой относительной погрешностью дозирования ± 2 % по воде с соответствующими наконечниками по ГОСТ 28311.

5.6 Контейнеры стеклянные для проб (виалы) вместимостью 20 см^3 с пробками из силиконовой резины.

5.7 Стаканы В-1-100 по ГОСТ 25336.

5.8 Этанол для хроматографии, массовой долей основного вещества не менее 99,5 %[2].

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

5.10 Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.

5.11 Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генератор водорода.

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

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

6 Отбор и подготовка проб

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 32049.

---

[1] Например колонки Agilent DB-WAX, Restek Rtx-WAX. Допускается применение капиллярных колонок других типов, обеспечивающих аналогичный порядок выхода компонентов и требуемую степень разделения.

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

7 Подготовка к проведению измерений

7.1 При подготовке к проведению и при выполнении хроматографических измерений должны выполняться условия в соответствии с ГОСТ 26703.

7.2 Подготовка хроматографа к работе

Включение и подготовку хроматографа к работе, вывод его на рабочий режим и выключение по окончании работы осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Режим работы хроматографа:

- температура термостата колонок, °С — (100 ± 2);
- температура термостата испарителя (инжектора), °С — (250 ± 2);
- температура детектора, °С — (200 ± 2);
- объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин — (30 ± 1);
- объемный расход подачи водорода в детектор, $см^3$/мин — (30 ± 1);
- объемный расход воздуха, $см^3$/мин — (300 ± 1);
- объемная скорость газа поддува, $см^3$/мин — (30 ± 1);
- объем вводимой пробы[1], $мм^3$ — 1;
- число эффективных теоретических тарелок на 1 м длины хроматографической колонки, не менее — 300.

Разрешение двух пиков для каждого указанных определяемых компонентов должно быть не менее 1,5.

В зависимости от типа хроматографической колонки допускается использование других условий измерений, обеспечивающих необходимое разделение компонентов пробы, указанное в приложении А.

8 Проведение измерений

8.1 Приготовление градуировочных растворов

Для градуировки хроматографа готовят градуировочные растворы весовым методом. Для этого в пять виал одинаковой вместимости добавляют с помощью пипеточного дозатора сначала воду, затем вносят этанол, в количествах, указанных в таблице 2, и снова взвешивают.

Таблица 2 — Приготовление градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора (i =1…k)	Номинальное значение массовой доли этанола в растворе X_i, %	Массы добавляемых веществ, г	
		этанола	воды
1	0,25	0,025	9,975
2	0,50	0,050	9,950
3	1,00	0,100	9,900
4	5,00	0,500	9,500
5	10,00	1,000	9,000
Примечание — Допускается взвешивать количества этанола и воды, отличающиеся не более чем на 5 % от указанных в таблице.			

[1] Значение указано при коэффициенте деления потока 1:100 и зависит от чувствительности детектора и разрешающей способности колонки.

Действительное значение массовой доли этанола в *i*-ом градуировочном растворе $X_{i,гр}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{i,гр} = \frac{m_{эт,i} \cdot \varphi}{m_i} \cdot 100, \quad (1)$$

где $m_{эт,i}$ — масса этанола, введенного в *i*-ый градуировочный раствор, г;

φ — содержание этанола в реактиве, доли единицы;

m_i — масса *i*-го градуировочного раствора, г.

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед работой.

Срок хранения градуировочных растворов — в течение одной недели при температуре от 4 °С до 10 °С.

8.2 Построение градуировочной характеристики

Процедуры построения градуировочной характеристики проводят в соответствии с руководством пользователя программным обеспечением хроматографа.

В хроматограф вводят с помощью микрошприца один и тот же объем градуировочных растворов по 8.1 в порядке возрастания в них массовой доли этанола и проводят измерение не менее трех раз в условиях, указанных в 7.2. Регистрируют время удерживания и значения площади пика этанола.

Средние значения площади пика этанола в *i*-ом градуировочном растворе $\bar{S}_i$, у. е·с, вычисляют с помощью программного обеспечения по формуле

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{k=1}^{3} S_{i,k}}{3}, \quad (2)$$

где *S* — площадь пика этанола в *i*-ом градуировочном растворе, у. е·с;

i — индекс переменой;

k — номер градуировочного раствора.

После математической обработки результатов методом наименьших квадратов находят зависимость среднего значения площади пика $\bar{S}_i$ от массовой доли этанола в градуировочном растворе X_i в виде уравнения прямой

$$\bar{S}_i = kX_i + b, \quad (3)$$

где *k* и *b* — коэффициенты уравнения градуировочной характеристики, вычисляемые с помощью программного обеспечения или по формулам:

$$k = \frac{m\sum_{i=1}^{m} X_i \bar{S}_i - \sum_{i=1}^{m} X_i \sum_{i=1}^{m} \bar{S}_i}{m\sum_{i=1}^{m} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{m} X_i\right)^2}, \quad (4)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{m} \bar{S}_i \sum_{i=1}^{m} X_i^2 - \sum_{i=1}^{m} X_i \sum_{i=1}^{m} X_i \bar{S}_i}{m\sum_{i=1}^{m} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{m} X_i\right)^2}, \quad (5)$$

где $\bar{S}_i$ — среднее значение площади пика этанола при измерении *i*-го градуировочного раствора, у. е·с;

X_i — аттестованное значение массовой доли этанола в i-ом градуировочном растворе, %;

i — индекс переменой;

m — количество пар точек.

Градуировочную характеристику, вычисленную методом наименьших квадратов, считают линейной и приемлемой, если значение квадрата коэффициента корреляции R составляет не менее 0,995.

Градуировочную характеристику строят заново в случае замены оборудования, колонки, партий реактивов, условий хроматографических измерений, при неудовлетворительных результатах оперативного контроля или контроля стабильности градуировочной характеристики, но не реже одного раза в месяц.

8.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проводят измерения двух градуировочных растворов, приготовленных по 8.1, с массовой долей этанола близкой к началу и концу диапазона измерений как указано в 8.4.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для обеих градуировочных растворов выполняется условие

$$\frac{\left|X_{изм} - X_{гр}\right|}{X_{гр}} \cdot 100 \le 0{,}5 \cdot \delta, \qquad (6)$$

где $X_{изм}$ — значение массовой доли этанола в градуировочном растворе, найденное по градуировочной характеристике, %;

$X_{гр}$ — значение массовой доли этанола в этом же градуировочном растворе, вычисляемое по формуле (1), %;

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

Если условие (6) не выполняется для одного контрольного образца, то процедуру контроля повторяют. В случае повторного невыполнения указанного условия градуировку хроматографа проводят заново.

Если условие (6) не выполняется для двух контрольных образцов, то градуировку хроматографа проводят заново.

8.4 Проведение измерений

8.4.1 С помощью микрошприца в инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 подготовленной пробы и проводят измерения в соответствии с 7.2.

8.4.2 Проводят измерения двух проб в условиях повторяемости в соответствии с требованиям ГОСТ ИСО 5725-1, регистрируют на хроматограммах пики, соответствующие времени выхода этанола, найденного при измерении градуировочных растворов (см. 8.2), и вычисляют среднее значение площади пиков по формуле (2).

8.4.3 Определяют и регистрируют время удерживания этанола, соответствующее времени его удерживания в градуировочных растворах.

Отклонение значений относительного времени удерживания этанола, полученного при измерении проб, от значений относительного времени удерживания, полученных при измерении градуировочных растворов, не должны отличаться более чем на 0,005.

Относительное время удерживания R_i определяют с помощью программного обеспечения или по ГОСТ 17567.

8.4.4 Определяемое в пробе содержание этанола должно находиться в диапазоне концентраций градуировочной характеристики.

Если массовая концентрация этанола в ароматобразующем веществе настолько велика, что высота соответствующего пика выходит за верхний диапазон градуировочной характеристики, то пробу разбавляют в виале в таком массовом соотношении, чтобы значение массовой доли этанола в пробе не превышало верхней границы диапазона измерений, и повторяют измерения.

В этом случае при вычислении по формуле (7) учитывают величину коэффициента разбавления F.

Примеры хроматограмм ароматобразующего вещества и градуировочного раствора приведены в приложении Б.

8.5 Обработка и оформление результатов измерений

8.5.1 Массовую долю этанола (этилового спирта) X, %, в пробе ароматобразующего вещества находят с использованием градуировочной зависимости с учетом степени разведения пробы по формуле

$$X = \frac{(\overline{S}_{эт} - b)}{k} \cdot F, \quad (7)$$

где $\overline{S}_{эт}$ — средняя площадь пика этанола, определенная по хроматограммам ароматобразующего вещества, у. е·с;

b — коэффициент инструментальной чувствительности, у. е.;

k — коэффициент наклона в уравнении градуировочной зависимости, (у. е·с)·% $^{-1}$;

F — коэффициент разбавления.

8.5.2 Объемную долю этанола (этилового спирта) γ, %, в пробе ароматобразующего вещества вычисляют по формуле

$$\gamma = \frac{\rho_{пр}}{\rho_{эт}} \cdot X, \quad (8)$$

где $\rho_{пр}$ — плотность ароматобразующего вещества, найденная по ГОСТ 14618.10, г/см^3;

$\rho_{эт}$ — значение плотности этанола при температуре 20 °С, г/см^3, $\rho_{эт}$ = 0,789 г/см^3;

X — массовая доля этанола в ароматобразующем веществе, вычисляемая по формуле (7), %.

Все вычисления проводят до третьего десятичного знака.

9 Метрологические характеристики

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

Таблица 3 — Метрологические характеристики метода

Наименование показателя	Значение показателя при диапазонах измерения	
	массовой доли от 0,25 % до 10 %	объемной доли от 0,31 % до 13 %
Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений) $r_{отн}$, %, при n = 2, P = 0,95	11	
Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_{r\,отн}$, %	4	
Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях воспроизводимости) $R_{отн}$, %	14	
Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_{R\,отн}$, %	5	
Показатель правильности (границы относи-тельной систематической погрешности) ± δ_c, %, при P = 0,95	7	
Показатель точности (границы относительной погрешности) ± δ, %, при P = 0,95	12	

9.2 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, если относительное расхождение между ними не превышает предела повторяемости $r_{отн}$, при доверительной вероятности P = 0,95

$$2\cdot\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le 0{,}01\cdot r_{отн} \text{ или } 2\cdot\frac{|\gamma_1 - \gamma_2|}{\gamma_1 + \gamma_2} \le 0{,}01\cdot r_{отн}, \quad (9)$$

где X_1, X_2 — результаты двух параллельных измерений массовой доли этанола, %;

γ_1, γ_2 — результаты двух параллельных измерений объемной доли этанола, %;

$r_{отн}$ — значение предела повторяемости, % (см. таблицу 3).

9.3 Если (9) не выполняется, получают еще два результата измерений в полном соответствии с настоящей методикой измерений. За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов четырех параллельных измерений, если относительное расхождение между ними при соблюдении условий ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5) не превышает значения критического диапазона $CR_{0,95}$ (4) при доверительной вероятности P = 0,95 по формуле

$$4\cdot\frac{|X_{макс} - X_{мин}|}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \le 0{,}01\cdot CR_{0,95}(4) \text{ или } 4\cdot\frac{|\gamma_{макс} - \gamma_{мин}|}{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4} \le 0{,}01\cdot CR_{0,95}(4) \quad (10)$$

где $X_{макс}$, $X_{мин}$ — максимальное и минимальное значения из результатов четырех параллельных измерений массовой доли этанола, %;

$\gamma_{макс}$, $\gamma_{мин}$ — максимальное и минимальное значения из результатов четырех параллельных измерений объемной доли этанола, %;

X_1, X_2, X_3, X_4 — результаты четырех параллельных измерений массовой доли этанола, %;

γ_1, γ_2, γ_3, γ_4 — результаты четырех параллельных измерений объемной доли этанола, %;

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

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

9.5 Расхождение между результатами определений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости, выраженного в единицах массовой или объемной доли этанола. При выполнении этого условия приемлемы оба результата, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

Предел воспроизводимости R, в единицах массовой или объемной доли этанола, вычисляют по формуле

$$R = 0{,}01 \cdot R_{отн} \cdot \overline{\overline{X}} \text{ или } R = 0{,}01 \cdot R_{отн} \cdot \overline{\overline{\gamma}}, \quad (11)$$

где $R_{отн}$ — значение предела воспроизводимости в относительных величинах, % (см. таблицу 3);

$\overline{\overline{X}}$ — среднее значение результатов определений массовой доли этанола, полученных в условиях воспроизводимости, %;

$\overline{\overline{\gamma}}$ — среднее значение результатов определений объемной доли этанола, полученных в условиях воспроизводимости, %.

При превышении предела воспроизводимости используют методы оценки приемлемости результатов по ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5).

9.6 Результат определения массовой или объемной доли этанола (этилового спирта) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X} \text{ или } \overline{\gamma} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{\gamma}, \text{ при P = 0,95}$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой доли этанола, выполненных в условиях повторяемости, %;

γ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений объемной доли этанола, выполненных в условиях повторяемости, %;

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

Примечание — Допускается результат определения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \text{ или } \overline{\gamma} \pm \Delta_л, \text{ P = 0,95, при условии } \Delta_л < \Delta,$$

где $\Delta_л$ — внутрилабораторный показатель точности результатов измерений, в процентах по массе, приведенный в протоколе установленных показателей качества результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории, регламентированный в соответствии с порядком, установленным в лаборатории, и обеспечиваемый контролем стабильности результатов измерений.

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

В случае если массовая или объемная доля этанола выходит за пределы границ диапазона измерений, приводят следующую запись: «Массовая доля этанола менее 0,25 %» или «Объемная доля этанола менее 0,31 %».

10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

10.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, погрешности).

10.2 Оперативный контроль погрешности (точности) результатов измерений осуществляют в соответствии с приложением В.

10.3 Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025 (подраздел 4.2) и с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

11 Требования безопасности

11.1 Условия безопасного проведения работ

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Электробезопасность при работе с электроустановками — по ГОСТ 12.2.007.0 и ГОСТ 12.1.019.

При выполнении измерений с помощью хроматографа необходимо соблюдать требования ГОСТ 12.1.019. Хроматограф должен быть установлен на лабораторном столе с деревянным или пластмассовым покрытием и надежно заземлен. Техническое обслуживание проводят только при выключенном электропитании.

При работе со сжатыми газами следует соблюдать правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

11.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений, обработке и оформлению результатов допускаются сотрудники, изучившие инструкцию по эксплуатации оборудования, освоившие настоящий метод и имеющие стаж работы в лаборатории не менее одного года.

Внедрение метода в лаборатории должно проводиться под руководством специалиста, владеющего методом газовой хроматографии и имеющего практические навыки в этой области.

Построение градуировочной характеристики, приготовление градуировочных растворов, проведение внутреннего контроля должен проводить специалист высшей квалификации, имеющий стаж работы в данной области не менее одного года.

Приложение А
(рекомендуемое)

Порядок подготовки хроматографической колонки и определение ее эффективности

А.1 Подготовка хроматографической колонки

Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя со скоростью 40 $см^3$/мин в режиме программирования температуры со скоростью 6 °С/мин до температуры 170 °С и выдерживают еще 1 ч при конечной температуре. После охлаждения выходной конец колонки подсоединяют к детектору и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок в соответствии с указаниями производителя.

А.2 Контрольное определение

Для определения отсутствия загрязнения аналитической системы и хроматографической колонки, а также контроля чистоты используемых посуды, реактивов и материалов после вывода прибора на заданный режим в течение 30 мин перед проведением серии определений проводят измерение градуировочного раствора № 1 (см. таблицу 2) в условиях, указанных в 7.2.

Критерием готовности аналитической системы является отсутствие на контрольной хроматограмме пиков посторонних веществ. В случае наличия пиков посторонних веществ проводят кондиционирование колонки или заменяют колонку на новую. При обнаружении посторонних пиков необходимо поднять температуру колонки, испарителя и переходной камеры до 150 °С и поддерживать ее от 30 до 60 мин для ускоренного элюирования высококипящих компонентов.

Дрейф базовой линии, определяемый как наибольшее смещение сигнала нулевой линии после 30 мин, не должен превышать 20 % от высоты пика, соответствующего массовой доле этанола в градуировочном растворе.

А.3 Оценка эффективности разделения

Разрешение пиков проверяют для каждой новой колонки при ее установке по пробной хроматограмме контрольного раствора, содержащего добавку изомасляного альдегида, в количестве 0,1 % от массовой доли этанола.

Раствор готовят аналогично процедуре, описанной в 8.1.

Степень разделения этанола и изомасляного альдегида вычисляют по ГОСТ 17567.

Для получения необходимой степени разделения эффективность хроматографической колонки (n) по этанолу должна быть не менее 300. Эффективность хроматографической колонки определяют в соответствии с ГОСТ 17567.

В дальнейшем подготовку и кондиционирование колонки проводят в случае снижения разделительной способности колонки.

Приложение Б
(справочное)

Примеры хроматограмм

Б.1 Примеры хроматограмм приведены на рисунках Б.1 и Б.2.

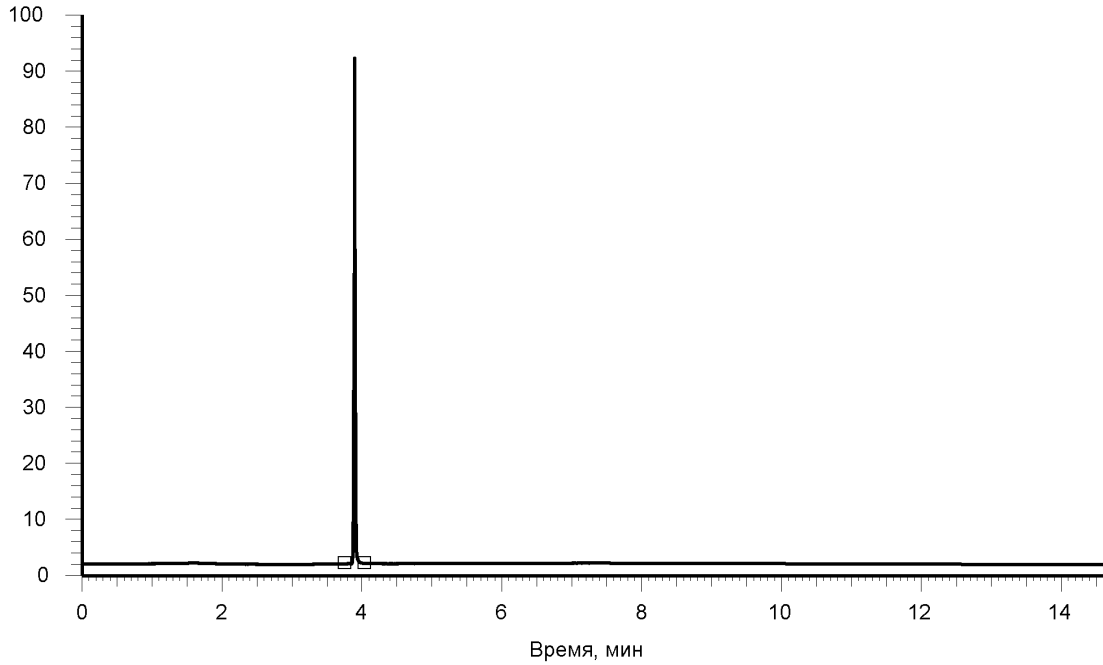


Рисунок Б.1 — Хроматограмма градуировочного раствора
(время удерживания 3,80 мин)

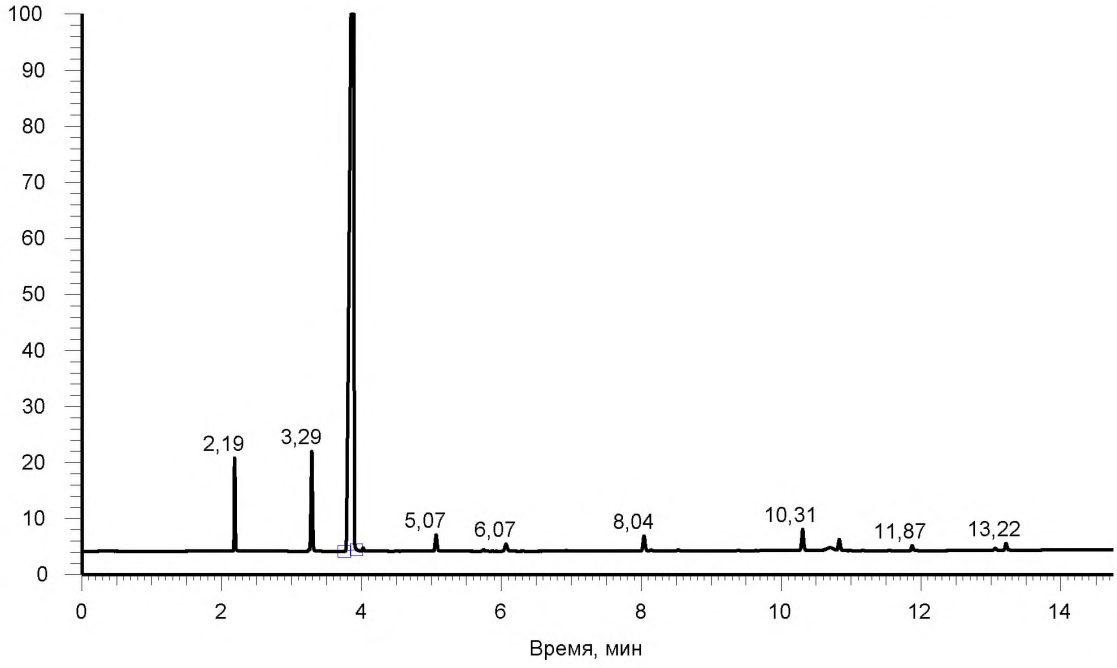


Рисунок Б.2 — Хроматограмма образца натуральных ароматобразующих соединений яблока, полученная на капиллярной колонке DB-WAX (время удерживания 3,80 мин)

Приложение В
(рекомендуемое)

Оперативный контроль погрешности (точности) результатов измерений с использованием образцов для контроля (ОК)

В.1 В качестве ОК используют стандартные образцы по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси по [1] с известным содержанием этанола. Результаты контрольных измерений признают удовлетворительными, если погрешность определения массовых долей этанола в ОК не превышает норматива оперативного контроля погрешности (точности) $\pm \Delta_л$, то есть выполняется условие

$$\left|\overline{X} - C\right| \le K, \qquad (В.1)$$

где $\overline{X}$ — результат контрольного измерения массовой доли этанола в ОК, %;

C — аттестованное значение массовой доли этанола в ОК, %;

K — норматив оперативного контроля погрешности, %.

В.2 При проведении внутрилабораторного контроля (P = 0,90) значение K вычисляют по формуле

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta, \qquad (В.2)$$

где Δ — значение характеристики погрешности, соответствующее аттестованому значению ОК.

В.3 При проведении внешнего контроля (P = 0,95) значение K вычисляют по формуле

$$K = \Delta. \qquad (В.3)$$

В.4 При превышении норматива оперативного контроля погрешности проводят повторные контрольные измерения. При повторном превышении указанного норматива приостанавливают измерения рабочих проб, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

В.5 Периодичность контроля погрешности (точности) устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и стандартов, проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

Библиография

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

УДК 664.863.001.4:006.354 МКС 67.050 Н59

67.080

Ключевые слова: ароматобразующие вещества, этиловый спирт, газовая хроматография, массовая доля, проведение измерения, обработка и оформление результатов измерений, контроль точности результатов определения, требования безопасности

Подписано в печать 03.03.2015. Формат 60х84⅛.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 1015

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru