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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32039— 2013

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Газохроматографический метод определения подлинности

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

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 Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом пищевой биотехнологии Россельхозакадемии (ГНУ ВНИИПБТ Росссельхозакадемии)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (ТК 176)

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

За принятие проголосовали:

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

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 июня 2013 г. № 336-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32039–2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2014

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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 – 2014–07–01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые (далее – водки), спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья (далее – спирт) и устанавливает газохроматографический метод определения содержания 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).

Метод предусматривает одновременное определение содержания токсичных микропримесей, характерных для водки и спирта: метилового спирта (метанола), компонентов 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 0,05 %, массовых концентраций остальных токсичных микропримесей – от 0,5 до 12 мг/дм^3.

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.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

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

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 Реактивы. Бензальдегид. Технические условия

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

ГОСТ 2603–79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022–80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 5830–79 Реактивы. Спирт изоамиловый. Технические условия
ГОСТ 5962–2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия
ГОСТ 6016–77 Реактивы. Спирт изобутиловый. Технические условия
ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 8751–72 Реактивы. Спирт бензиловый. Технические условия
ГОСТ 9293–74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 12712–2013 Водки и водки особые. Общие технические условия
ГОСТ 17433–80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 30536–2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей
ГОСТ 32035–2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 32036–2013 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

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 Отбор проб и подготовка образцов

3.1 Отбор проб для анализа водки – по ГОСТ 32035; для анализа спирта – по ГОСТ 32036.

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

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

3.4 Анализ образца водки или спирта проводят по 9.3.

4 Сущность метода

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

Продолжительность анализа – не более 30 мин.

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

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

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

К работе на газовом хроматографе допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, владеющие техникой газохроматографи-ческого анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 Требования к условиям измерений

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

7 Средства измерений, аппаратура, материалы, реактивы и вспомогательные устройства

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

Микрошприц вместимостью 1, 5 и 10 мм^3.

Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-1-2-10 по ГОСТ 29227.

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

Микродозатор с переменным объемом 0,025 – 0,2 см^3, с относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более ± 0,8 %.

Микродозатор с переменным объемом 0,005 – 0,01 см^3, с относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более ± 2,5 %.

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

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

Колонка газохроматографическая капиллярная с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0,52 мкм. Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1 (см. 9.1).

Компьютер, имеющий программное обеспечение.

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

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

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, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Метанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты), с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты), с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты), с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Этилбутират (этиловый эфир масляной кислоты), с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты), с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Эфир этиловый, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Кротоновый альдегид, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

1-пропанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

2-пропанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

1-бутанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

2-бутанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

1-пентанол, с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

2-бутанон (метилэтилкетон), с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

1-гексанол, с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

2-фенилэтанол, с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

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

8 Подготовка к выполнению измерений

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

8.2 Кондиционирование капиллярной колонки

8.2.1 Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 0,048 – 0,072 $дм^3$/ч при температуре термостата колонок 180 °С в течение 4 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность базовой линии при рабочей температуре термостата колонок.

8.2.2 Перед проведением анализа по идентификации водки или спирта проводят кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 220 °С до стабилизации базовой линии, не отсоединяя колонку от детектора.

8.3 Приготовление градуировочных смесей

8.3.1 Прибор градуируют по аттестованным градуировочным смесям методом абсолютной градуировки.

8.3.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в водке или спирте их готовят из реактивов массовой долей основного вещества не менее указанной для этих веществ в разделе 7 и этилового спирта или водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40 %, используемых в качестве растворителей.

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

8.3.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,001 %

8.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 200 – 250 $см^3$ водно-спиртового раствора с объемной долей этилового 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 массовой концентрацией 1 г/$дм^3$, приготовленного по ГОСТ 4212 на водно-спиртовом растворе с объемной долей этилового спирта 40 %.

8.3.3.2 Содержимое колбы перемешивают, выдерживают при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин и доводят до метки водно-спиртовым раствором с объемной долей этилового спирта 40 %.

8.3.3.3 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок с объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при P = 0,95.

8.3.3.4 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ наливают 200 – 250 $см^3$ этилового спирта и микродозатором вносят 0,1 $см^3$ 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 массовой концентрацией 1 г/$дм^3$, приготовленного по ГОСТ 4212 на этиловом спирте.

8.3.3.5 Содержимое колбы перемешивают, выдерживают при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин и доводят до метки этиловым спиртом.

8.3.3.6 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта с объемной долей веществ 0,001 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при P = 0,95.

8.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0005 %

8.3.4.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200 – 250 см^3 водно-спиртового раствора с объемной долей этилового спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси с объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 8.3.3.1. Далее повторяют процедуры по 8.3.3.2.

8.3.4.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок с объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при P = 0,95.

8.3.4.3 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200 – 250 см^3 этилового спирта и колбой вместимостью 500 см^3 количественно переносят 500 см^3 градуировочной смеси с объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 8.3.3.4. Далее повторяют процедуры по 8.3.3.5.

8.3.4.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта с объемной долей веществ 0,0005 % для метанола составляет ± 5 % и ± 3 % для остальных веществ при P = 0,95.

8.3.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

8.3.5.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200 – 250 см^3 водно-спиртового раствора с объемной долей этилового спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси с объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 8.3.3.1. Далее повторяют процедуры по 8.3.3.2.

8.3.5.2 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок с объемной долей веществ 0,0001 % для каждого вещества составляет ± 5 % при P = 0,95.

8.3.5.3 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см^3 наливают 200 – 250 см^3 этилового спирта и пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 градуировочной смеси с объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 8.3.3.4. Далее повторяют процедуры по 8.3.3.5.

8.3.5.4 Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа спирта с объемной долей веществ 0,0001 % для каждого вещества составляет ± 5 % при P = 0,95.

8.3.6 Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре окружающего воздуха (20 ± 2) °С в вытяжном шкафу.

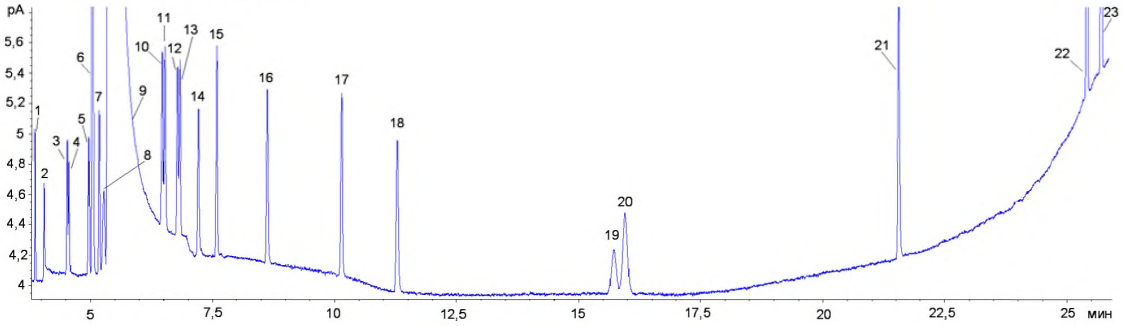
8.3.7 Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения – 6 мес.

9 Выполнение измерений

9.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

- температура детектора, °С .220 – 250;
- температура испарителя (инжектора), °С 120 – 200;
- коэффициент деления потока .30 : 1;
- начальная температура термостата колонок, °С 75;
- выдержка, мин … 5,5;
- скорость нагрева термостата колонок до температуры 110 °С, °С/мин 15;
- скорость охлаждения термостата колонок до температуры 80 °С, °С/мин 10;
- выдержка, мин 6;
- скорость нагрева термостата колонок до температуры 210 °С, °С/мин 15;
- выдержка, мин 10;
- скорость потока газа-носителя, дм^3/ч 0,048 – 0,18;
- 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 хроматографирова-ния, в том числе с программированием потока газа-носителя, обеспечивающих разделение веществ, аналогичное приведенному 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* – изобутилацетат; *11* – 2-бутанол; *12* – 1-пропанол; *13* – этилбутират; *14* – кротональдегид; *15* – изобутиловый спирт; *16* – 1-бутанол; *17* – изоамило-вый спирт; *18* – 1-пентанол; *19* – этиллактат; *20* – 1-гексанол; *21* – бензальде-гид; *22* – бензиловый спирт; *23* – 2-фенилэтанол

Рисунок 1 – Хроматограмма анализа градуировочной смеси

9.2 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.

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

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

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

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

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели. Градуировку хроматографа проводят при смене хроматографической колонки, градуировочных смесей, после проведения ремонтных работ.

9.3 Анализ образца

Перед проведением анализа образца проводят «холостой» анализ (без ввода образца) в условиях, указанных в 9.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки по 8.2.2.

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10, 5 или 1 мм^3 вводят 1 мм^3 образца водки или спирта и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в 9.1.

Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси. Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2 : 1.

Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1 (пункт 3.14).

Если измеренная концентрация анализируемых веществ в пробах спирта или водки превышает верхнюю границу диапазона измерений (см. таблицу 1), пробу разбавляют не более чем в 10 раз спиртом или водно-спиртовым раствором объемной долей этилового спирта 40 %. Коэффициент разбавления учитывают при расчете объемной доли метанола и массовой концентрации анализируемых веществ. При разбавлении учитывают содержание встречных примесей в разбавителе.

При обнаружении на хроматограмме анализа пиков неизвестных веществ их идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии.

10 Обработка результатов измерений

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

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

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{ri},%	Предел повторяемости r, r_i, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Ri}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta_i$, $\pm\delta$, % (P = 0,95)
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: метилацетат, мг/дм^3 этилацетат, мг/дм^3 изобутилацетат, мг/дм^3 этилбутират, мг/дм^3 этиллактат, мг/дм^3 Этиловый эфир, мг/дм^3 Уксусный альдегид, мг/дм^3 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	От 0,5 до 12 включ.	5	15	7	15

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) σ_r, σ_{ri},%	Предел повторяемости r, r_i, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_R, σ_{Ri}, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta_i$, $\pm\delta$, % (P = 0,95)
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	5	15	6	15
	Св. 0,01 до 0,05 включ.	4	10	5	10
* ОСКО – относительное среднеквадратическое отклонение.					

10.2 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

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

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

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;

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

100 – множитель для пересчета в проценты;

r_i, r – значения предела повторяемости (см. таблицу 1) *i*–го вещества и метилового спирта, %.

Если условие приемлемости не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с 9.3.

10.3 Результат измерений содержания микропримесей представляют в виде

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

$X_{\text{ср}} \pm \Delta_x$ (P = 0,95), объемная доля, %;

где $C_{ic\text{р}}$ – среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метанола), признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$\pm \Delta_{ic}$ – границы абсолютной погрешности результата измерений массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метанола), мг/дм^3;

$X_{\text{ср}}$ – среднеарифметическое значение результатов измерений объемной доли метанола, признанных приемлемыми, %;

$\pm \Delta_x$ – границы абсолютной погрешности результата измерений объемной доли метанола, %.

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

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

$$\pm \Delta_x = \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{\text{ср}}, \qquad (3а)$$

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, % (см. таблицу 1).

10.5 Значения абсолютной погрешности должны содержать не более 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.

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 в таблице 1, результаты представляют в виде

- $C_{i\text{ср}} < 0{,}5$ мг/дм^3 или $C_{i\text{ср}} > 12$ мг/дм^3 – для массовой концентрации *i*-го компонента;
- $X_{\text{ср}} < 0{,}0001$ % или $X_{\text{ср}} > 0{,}05$ % – для объемной доли метилового спирта.

Результаты измерений содержания микропримесей, признанных приемлемыми в соответствии с 10.2, в документах, предусматривающих их использование, представляют в пересчете на безводный спирт в соответствии с ГОСТ 5962–2013 для спирта и ГОСТ 12712–2013 для водки.

Для пересчета на безводный спирт результаты измерений умножают на коэффициент пересчета *П* по формулам:

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

$$X_{\text{б.с}} = X_{\text{ср}} \cdot П, \quad (4\text{а})$$

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

$X_{\text{б.с}}$ – объемная доля метанола, %, в пересчете на безводный спирт;

П – коэффициент пересчета *П*, вычисляемый по формуле

$$П = 100 : P, \quad (5)$$

где 100 – объемная доля безводного спирта, %;

P – объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %, определяемая по ГОСТ 32036–2013 для спирта и по ГОСТ 32035–2013 для водки.

10.6 Результаты измерений содержания токсичных микропримесей в пересчете на безводный спирт представляют в виде

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

и

$$X_{\text{б.с}} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{\text{б.с}}, \quad (6\text{а})$$

11 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

11.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

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

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

11.3 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 9.3 и разделом 10, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{i\,0,95}$ или $CD_{0,95}$ по формулам:

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

$$| X_{\text{ср}1} - X_{\text{ср}2} | \le CD_{0,95}, \quad (7\text{а})$$

где $C_{i\text{ср}1}$, $C_{i\text{ср}2}$ – среднеарифметические значения массовой концентрации *i*-го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 9.3 и разделом 10, мг/дм^3;

$X_{\text{ср}1}$, $X_{\text{ср}2}$ – среднеарифметические значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 9.3 и разделом 10, %;

$CD_{i\,0,95}$, $CD_{0,95}$ – значения критической разности для массовой концентрации *i*-го вещества, мг/дм^3, и объемной доли метилового спирта, %, вычисляемые по формулам:

$$CD_{i\ 0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{i\text{ср}1,2} \sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2 / 2} \quad , \tag{8}$$

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{\text{ср}1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 / 2} \quad , \tag{8а}$$

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

0,01 – множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям или объемной доле;

σ_{Ri}, σ_R – показатели воспроизводимости (см. таблицу 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %;

σ_{ri}, σ_r – показатели повторяемости (см. таблицу 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %;

$C_{i\text{ср}1,2}$ – среднеарифметическое значение массовой концентрации *i*-го вещества (кроме метанола), полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3, вычисляемое по формуле

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

$X_{\text{ср}1,2}$ – среднеарифметическое значение объемной доли метилового спирта, полученное в первой и второй лабораториях, %, вычисляемое по формуле

$$X_{\text{ср}1,2} = \frac{X_{\text{ср}1} + X_{\text{ср}2}}{2} \quad . \tag{9а}$$

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

12 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3) и контроля стабильности показателя правильности по ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 6.2.4 или 6.2.5) с применением контрольных карт Шухарта.

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

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

Примеры построения карты Шухарта для контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности приведены в ГОСТ 30536-2013 (приложение В).

Контроль стабильности показателя правильности результатов измерений проводят с использованием в качестве образца для контроля одного из образцов аттестованных градуировочных смесей, приготовленных по 8.3.3 – 8.3.5, не используемого при градуировке хроматографа в соответствии с 9.2.

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

УДК 663.5.543.06:006.354 МКС 67.160.10

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

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 31 экз. Зак. 766.

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