ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55460— 2013

ПРОДУКЦИЯ АЛКОГОЛЬНАЯ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Метод определения отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИПБиВП Россельхозакадемии)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 091 «Пивобезалкогольная и винодельческая продукция»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 июня 2013 г. № 213-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Апрель 2014 г.

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 2
6 Отбор проб 3
7 Подготовка к выполнению измерений 3
8 Выполнение измерений 4
9 Обработка результатов измерений 4
10 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . 5
11 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории 6
12 Требования безопасности 6
Приложение А (обязательное) Схема приспособления для отбора проб 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКЦИЯ АЛКОГОЛЬНАЯ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Метод определения отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения

Alcoholic production. Identification. Method for determination the relation of isotopes $^{13}C/^{12}C$ carbon dioxide in sparkling wines and fermentation drinks

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на игристые вина и напитки брожения и устанавливает метод определения отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ (далее — $\delta^{13}C$) диоксида углерода в указанных продуктах.

Для игристых вин, полученных путем вторичного брожения сахаров, и напитков брожения установлено, что значение $\delta^{13}C_{CO_2}$ находится в диапазоне от минус 28 ‰ до минус 8 ‰. Значение $\delta^{13}C_{CO_2}$, не входящее в указанный диапазон, свидетельствует об искусственном насыщении исследуемой пробы диоксидом углерода, не являющимся продуктом вторичного брожения сахаров.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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

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 12.2.007.0—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 12.2.085—2002 Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

Издание официальное

ГОСТ 12.4.103—83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

ГОСТ 8050—85 Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия.

ГОСТ 31730—2012 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте использован следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **международный эталон *PDB*:** Изотопный состав углерода карбоната кальция окаменелости Belemnitella Americana позднемелового периода из формации *PDB* (Южная Каролина, США).

Примечание — Эталон *PDB* характеризуется однородным изотопным составом. В настоящее время в качестве эталона применяют венский эквивалент *PDB-VPDB*. Значение $\delta^{13}C$ рассчитывают по формуле

$$\delta^{13}C_{PDB} = \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{\text{проба}} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{PDB}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{PDB}} \cdot 1000, \quad (1)$$

где $\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{PDB}$ — изотопное отношение углерода с массами 13 и 12 в эталоне сравнения, равное 0,0112372 ‰.

4 Сущность метода

Метод основан на определении характеристики изотопного состава углерода методом масс-спектрометрии стабильных изотопов, основанном на одновременном измерении масс 44, 45, 46, характерных для всех изотопных комбинаций элементов в газообразном диоксиде углерода CO_2, образованном при вторичном брожении сахаров, выделенного путем отбора аликвоты газа специальным устройством, и последующем определении характеристики изотопного состава диоксида углерода в анализируемой пробе относительно характеристики изотопного состава международного эталона *PDB* ($\delta^{13}C_{PDB}$).

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Масс-спектрометр изотопный с анализатором элементного состава с техническими характеристиками:

- диапазон массовых чисел, а. е. м. . . . . 1—70;
- чувствительность (молекул/ион), не менее 900;
- разрешающая способность, $M/\Delta M$,
  (на уровне 10 % от максимальной интенсивности пика m/z 44), не менее. 95;
- СКО выходного сигнала — ($^{13}C/^{12}C$), ‰, не более:
  при использовании двойной системы напуска газа 0,01;
  при использовании анализатора элементного состава . . . . . 0,1.

Управление изотопного масс-спектрометра осуществляется компьютером с лицензионным программным обеспечением и специализированными программами управления.

Эталоны сравнения, предоставляемые МАГАТЭ:

- IAEA-CH-6 sucrose № 506 ($\delta^{13}C$ = – 10,4 ‰);
- NBS22 oil, № 427 ($\delta^{13}C$ = – 29,7 ‰).

Устройство для экстракции аликвот газа из бутылки.

Емкости для хранения газа (пузырьки — виалы), закрытые полимерными колпачками с септами из комбинации тефлон — силикон, вместимостью 2 $см^3$.

Микрошприц для инжекции вместимостью 0,01 $см^3$ со стальной иглой. Погрешность микрошприца составляет менее 1 % от номинального объема.

Реактивы:

- диоксид углерода газообразный и жидкий по ГОСТ 8050 с объемной долей двуокиси углерода не менее 99,8 %, используемый в качестве рабочего эталона;
- гелий газообразный высокой чистоты с объемной долей гелия не менее 99,9999 %.

Допускается применение средств измерений, вспомогательного оборудования с аналогичными метрологическими и техническими характеристиками, а также реактивов по качеству не хуже вышеуказанных.

6 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ 31730.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Прибор подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

7.2 Устанавливают следующие рабочие параметры:

- температура печи элементного анализатора . . . . . 1000 °С;
- поток газа носителя (He) от баллона на универсальный интерфейс под давлением . . . . . $3 \cdot 10^5$ Па;
- поток газа носителя (He) от универсального интерфейса на масс-спектрометр под давлением . . . . . $1,1 \cdot 10^5$ Па;
- объем инжекции . . . . . 0,002 $см^3$.

7.3 Устанавливают характеристику изотопного состава рабочего эталона диоксида углерода сравнением его с эталонами, предоставленными МАГАТЭ. Рабочий эталон диоксида углерода — диоксид углерода высокой степени очистки. Изотопную характеристику рабочего эталона устанавливают путем десяти измерений CO_2 в новом баллоне на изотопном масс-спектрометре и пересчете полученных значений относительно эталонов сравнения МАГАТЭ (с известным изотопным составом). Устанавливают для каждого нового баллона стандартного газа. Полученное значение $\delta^{13}C_{CO_2}$ сохраняется в памяти компьютера и используется для пересчета результатов измерений исследуемых образцов.

Значение $\delta^{13}C_{CO_2}$ проверяют при проведении контрольного теста. Контрольные тесты проводят ежедневно перед началом работы. Тесты запускаются оператором и проводятся автоматически. Тест считается успешно пройденным, если значение рабочего эталонного газа в десяти последовательных измерениях различается друг от друга на 0,06 ‰. Если не достигается требуемая точность по результатам теста, то тест проводят заново (до достижения необходимой точности). Отклонение $\delta^{13}C_{CO_2}$ от установленного ранее значения не должно превышать 0,5 ‰.

7.4 Подготавливают к работе и проверяют на герметичность приспособление для отбора проб — аликвот газа из бутылки: устройство тестируют на наличие утечек газа, проверяют клапаны (№ 1 и № 2), места соединений, а также герметичность полимерного колпачка с мембраной для ввода проб (септой), закрывающего пузырек — виалу. Герметичность устройства контролируют путем заполнения устройства стандартным газом.

Приспособление для отбора проб — аликвот газа из бутылки (см. приложение А, рисунок А.1) представляет собой пинцет-захват (стальная игла), имеющий три боковых отверстия, по которым поступает газ. Пинцет-захват соединен с системой клапанов (№ 1 и № 2), соединенных последовательно, с объемом межклапанного резервуара 2 $см^3$. Один клапан расположен на пинцете-захвате (кла-

пан № 1), а другой на металлической трубке (клапан № 2), которая соединяет пробоотборное устройство с емкостью для хранения газа [пустые, герметично закрытые емкости (пузырьки — виалы)], закрытые полимерными колпачками с септами из комбинации тефлон — силикон, вместимостью 2 $см^3$.

8 Выполнение измерений

Приспособление для отбора пробы при закрытых клапанах вводят в пробку. Далее открывают клапан № 1, и газ поступает в емкость между клапанами. Через несколько минут клапан № 1 закрывают. Объем газа изолирован в пространстве между двух клапанов. За клапаном № 2 находится емкость для отбора газа, закрытая полимерным колпачком с септой. После открытия клапана № 2 газ поступает в емкость для отбора.

Диоксид углерода извлекают из бутылки с помощью приспособления для отбора пробы: пинцета-захвата (стальной иглы), присоединенной к системе с двумя клапанами, соединенными последовательно, и далее поступает в емкость для отбора.

При помощи микрошприца отбирают 0,002 $см^3$ исследуемого газа из емкости для отбора и вкалывают вручную через приспособление для ввода проб в реактор элементного анализатора.*

Далее диоксид углерода поступает в масс-спектрометр. Компьютер, соединенный с прибором, регистрирует интенсивность пика — ионный ток и рассчитывает значения $\delta^{13}C$ в промилле, ‰, для каждой пробы.

Выполняют три инжектирования газа каждой из анализируемых проб.

Для каждой пробы значение $\delta^{13}C$ рассчитывают как среднее значение трех инжекций.

Расчет характеристик изотопного состава углерода ($\delta^{13}C$) проводится компьютером автоматически.

Каждую пробу анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 и ГОСТ Р ИСО 5725-2.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Характеристики изотопного состава углерода $\delta^{13}C$ диоксида углерода, ‰, вычисляют по формуле (1), включенной в программное обеспечение масс-спектрометра

$$\delta^{13}C_{\text{проба/эт}} = \frac{(R_{\text{проба}} - R_{\text{эт}})}{R_{\text{эт}}} \cdot 1000, \quad (1)$$

где $R_{\text{проба}}$ и $R_{\text{эт}}$ — соответственно изотопные отношения $\delta^{13}C$ пробы и рабочего эталонного газа.

9.2 За результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{3 \cdot \left|\delta^{13}C_{max} - \delta^{13}C_{min}\right| \cdot 100}{(\delta^{13}C_1 + \delta^{13}C_2 + \delta^{13}C_3)} \le CR_{0,95}, \quad (2)$$

где $\delta^{13}C_{max}$, $\delta^{13}C_{min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений отношения изотопов диоксида углерода, ‰;

$\delta^{13}C_1$, $\delta^{13}C_2$, $\delta^{13}C_3$ — результаты параллельных определений отношения изотопов углерода диоксида углерода, ‰;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона диоксида углерода, %.

Расхождение между тремя параллельными определениями (в процентах от среднего значения), выполненными в одной лаборатории, не должно превышать предела повторяемости (сходимости) $CR_{0,95}$, приведенного в таблице 1, при вероятности $P = 0,95$.

При соблюдении этого условия за окончательный результат определения принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений $\delta^{13}C_{ср}$, округленное до второго десятичного знака.

---

* Допускается использование специальных систем напуска, обеспечивающих ввод двуокиси углерода в масс-спектрометр после достижения равновесного состояния с анализируемой пробой.

Таблица 1 — Основные метрологические характеристики метода определения отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения

Диапазон измерений отношения изотопов диоксида углерода $\delta^{13}C$, промилле, ‰	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Значение критического диапазона $CR_{0,95}$, % $n = 3$, $P = 0,95$
От минус 50 до минус 8 включ.	3,0	0,9	1,4	3,0

9.3 Если условие (2) не выполняется, проводят еще одно измерение в полном соответствии с настоящим методом. За результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot \left| \delta^{13}C_{max} - \delta^{13}C_{min} \right| \cdot 100}{(\delta^{13}C_1 + \delta^{13}C_2 + \delta^{13}C_3 + \delta^{13}C_4)} \le CR_{0,95}, \quad (3)$$

где $\delta^{13}C_{max}$, $\delta^{13}C_{min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений отношения изотопов диоксида углерода, ‰;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n — результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r. \quad (4)$$

Для $n = 4$

$$CR_{0,95} = 3,6\sigma,$$

где σ_r — показатель повторяемости диоксида углерода, % (см. таблицу 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики измерений.

9.4 Результат анализа представляют в виде

$$\overline{\delta^{13}C} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{\delta^{13}C}, \text{ при } P = 0,95,$$

где $\overline{\delta^{13}C}$ — среднеарифметическое значение результатов n определений δ, признанных приемлемыми, по 9.2, 9.3, ‰;

$\pm\delta$ — границы относительной погрешности измерений диоксида углерода, % (см. таблицу 1).

В случае, если отношение изотопов диоксида углерода ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, проводят следующую запись в журнале: «отношение изотопов диоксида углерода менее минус 50 ‰, более минус 8 ‰».

10 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

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

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

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

где $C_{ср1}$, $C_{ср2}$ — среднеарифметические значения отношения изотопов диоксида углерода, полученные в первой и второй лабораториях, ‰;

$CD_{0,95}$ — значение критической разности для отношения изотопов диоксида углерода, ‰, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2{,}77 \cdot 0{,}01 \cdot C_{ср1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (6)$$

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

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

$C_{ср1,2}$ — среднеарифметическое значение отношения изотопов диоксида углерода, ‰, полученных в первой и второй лабораториях:

σ_R — показатель воспроизводимости (см. таблицу 1), %;

σ_r — показатель повторяемости (см. таблицу 1), %;

$$n_1 = n_2 = 2.$$

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

При возникновении разногласий руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725–6 (пункты 5.3.3, 5.3.4).

11 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации метода осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

12 Требования безопасности

12.1 Требования безопасности должны соответствовать положениям, изложенным в руководстве по эксплуатации масс-спектрометра.

12.2 При выполнении анализов соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.103.

12.3 Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано общей проточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

12.4 Запрещается включать в сеть и работать на масс-спектрометре без заземления. Недопустимо использование для заземления нулевой фазы электропитания.

12.5 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.2.007.0.

12.6 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

12.8 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005.

12.9 При использовании сжатых газов соблюдают требования безопасности по ГОСТ 12.2.085.

Приложение А
(обязательное)

Схема приспособления для отбора проб

А.1 Схема приспособления для отбора проб приведена на рисунке А.1.

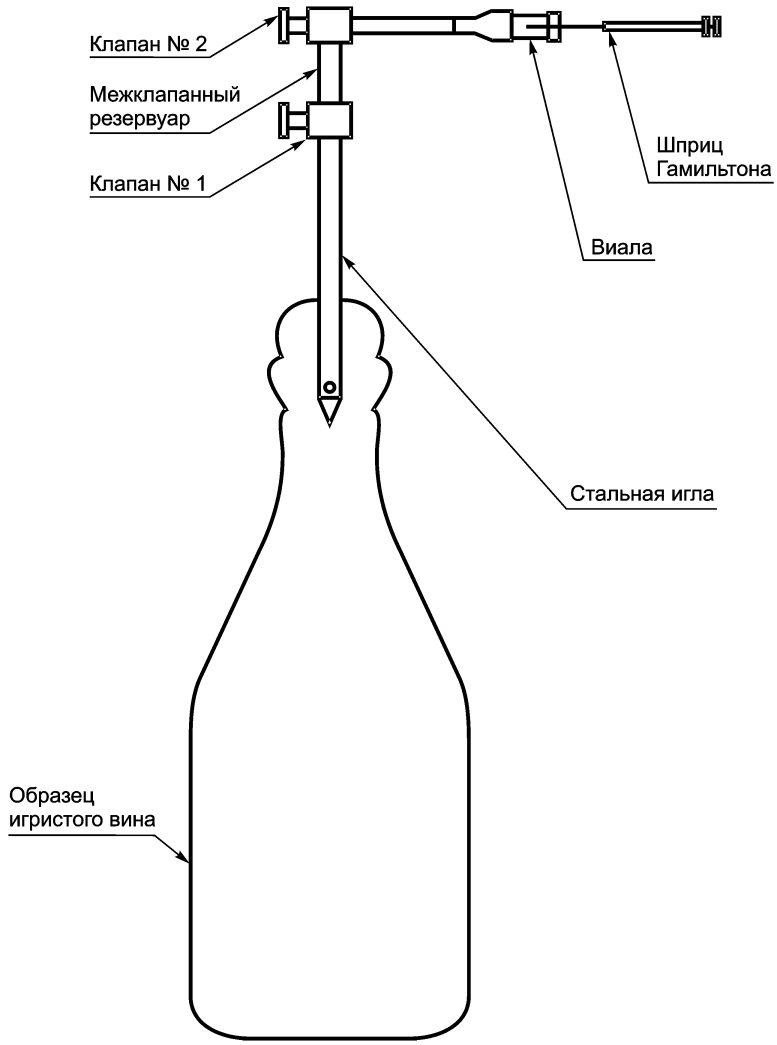

Рисунок А.1 — Схема приспособления для отбора проб

УДК 663.5.001.4:006.354 ОКС 67.160.10 Н79

Ключевые слова: продукция алкогольная, изотопный состав, диоксид углерода, отношение стабильных изотопов углерода $^{13}C/^{12}C$, масс-спектрометрия, обработка результатов, контроль точности результатов, приемлемость результатов измерений, предел повторяемости, предел воспроизводимости, границы относительной погрешности, требования безопасности

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 19.05.2014. Подписано в печать 02.06.2014. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 108 экз. Зак. 2197.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru