ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ

Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

Издание официальное

БЗ 11—2000/347

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Группа Н79

к ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 4.5.1. Второй абзац	За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать норматив оперативного контроля сходимости *d*, воспроизводимости *D*, погрешности K, значения которых приведены в таблице 1. Контроль сходимости выполняют в соответствии с 4.7.2, воспроизводимости — 4.7.3, погрешности — 4.7.4.	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.

(ИУС № 6 2001 г.)

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 176 «Спиртовая и ликеро-водочная 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 25 декабря 2000 г. № 410-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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб и подготовка образцов 2
4 Метод измерений 2
4.1 Сущность метода 2
4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 2
4.3 Подготовка к выполнению измерений 3
4.4 Выполнение измерений 5
4.5 Обработка результатов измерений 6
4.6 Характеристики погрешности измерений 7
4.7 Оперативный контроль точности результатов измерений 8
5 Требования безопасности 9
Приложение А Библиография 10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ

Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

Vodka and ethanol.
Gasochromatography express-method for determination of toxic microadmixtures content

Дата введения 2001—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водку и этиловый спирт и устанавливает газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей с использованием насадочных (для определения метилового спирта) и капиллярных колонок (для определения метилового спирта, сивушного масла, уксусного альдегида, сложных эфиров). Метод пригоден для определения токсичных микропримесей в отгонах, полученных из окрашенных ликероводочных изделий и изделий с ароматическими добавками.

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 может быть использован в качестве арбитражного.

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 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—78 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 9293—74 (ИСО 2435) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

Издание официальное

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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 29225—91 (ИСО 1775—75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

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 из каждой части готовят образец 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 спирта или водки и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа с использованием насадочных колонок — не более 10 мин, а капиллярных — 20—25 мин.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

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

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

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227.

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Секундомер.

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.

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

Колонка хроматографическая насадочная стеклянная длиной 200 см, внутренним диаметром 3 мм, заполненная целитом 545 с частицами размером 0,20—0,25 мм, с нанесенной жидкой фазой ПЭГ-300, составляющей 17 % от массы твердого носителя. Допускается применение других твердых носителей и жидких фаз, обеспечивающих разделение, аналогичное приведенному на рисунке 1.

Колонка хроматографическая 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 2.

Склянка для хранения градуировочной смеси с пробкой, обеспечивающей герметичность.

Стеклянная палочка.

Чашка ВП-1 по ГОСТ 29225.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вата стеклянная или стеклоткань.

Альдегид уксусный технический [1].

Метанол-яд для хроматографии, х.ч. [2].

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии, х.ч. [3].

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии, х.ч. [4].

1-Пропанол для хроматографии, х.ч. [5].

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

2-Пропанол для хроматографии, х.ч. [6].

1-Бутанол для хроматографии, х.ч. [7].

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

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 воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа.

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

4.3 Подготовка к выполнению измерений

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

4.3.2 Приготовление насадки и стабилизация насадочной колонки

Необходимую массу твердого носителя взвешивают, результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

Навеску жидкой фазы в количестве 17 % от массы твердого носителя помещают в стеклянный стакан вместимостью 50 $см^3$, растворяют в ацетоне, переносят в фарфоровую чашку вместимостью 250 $см^3$ и насыпают твердый носитель. Фарфоровую чашку с образовавшейся суспензией ставят в вытяжной шкаф и при комнатной температуре испаряют растворитель, периодически помешивая стеклянной палочкой. Объем растворителя должен быть примерно равным объему твердого носителя. Затем чашку помещают на 3 ч в сушильный шкаф при температуре 60 °С. Готовая насадка должна быть сыпучей и не иметь комков.

Необходимое количество насадки для заполнения двухметровой колонки диаметром 3 мм должно быть (7,0±0,5) г.

Заполненную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 1,8—2,7 $дм^3/ч$ при температуре 80 °С в течение 8 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность базовой линии при рабочей температуре термостата колонок.

4.3.3 Кондиционирование капиллярной колонки

4.3.3.1 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.

4.3.3.2 После анализа отгонов, полученных из окрашенных ликероводочных изделий и изделий с ароматическими добавками, кондиционирование колонки проводят при температуре термостата колонки 220 °С в течение одного часа.

4.3.4 Приготовление градуировочных смесей

4.3.4.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки. Состав градуировочной смеси должен быть близким к анализируемым пробам.

4.3.4.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водках их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % и

ректификованного спирта либо водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 %, используемых в качестве растворителей.

При использовании капиллярных колонок применяют градуировочные смеси, содержащие следующие вещества: уксусный альдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 1-пропанол, 2-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт.

При использовании насадочных колонок применяют градуировочные растворы метанола в этиловом спирте или водно-спиртовом растворе.

4.3.4.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,1 %

4.3.4.3.1 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.

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

4.3.4.3.3 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.

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

4.3.4.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,01 %

4.3.4.4.1 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 4.3.4.3.1, и раствора уксусного альдегида объемной долей 0,1 %, приготовленного по ГОСТ 4212. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.2.

4.3.4.4.2 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 4.3.4.3.3, и раствора уксусного альдегида объемной долей 0,1 %, приготовленного по ГОСТ 4212. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.4.

4.3.4.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей компонентов 0,001 %

4.3.4.5.1 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 4.3.4.4.1. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.2.

4.3.4.5.2 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 4.3.4.4.2. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.4.

4.3.4.6 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.4.6.1 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 4.3.4.5.1. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.2.

4.3.4.6.2 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 4.3.4.5.2. Далее повторяют операции по 4.3.4.3.4.

4.3.4.7 Градуировочные смеси готовят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

4.3.4.8 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:

При работе с насадочными колонками:

температура термостата колонок, °С	55—65
температура испарителя (инжектора), °С	150—200
температура детектора, °С	220—250
скорость потока воздуха, $дм^3/ч$	18
скорость потока водорода, $дм^3/ч$	1,8
скорость потока газа-носителя (азот), $дм^3/ч$	1,8—2,7
объем пробы, $мм^3$	1—2.

При работе с капиллярными колонками:

температура термостата колонок, °С	60—75
температура испарителя (инжектора), °С	120—200
коэффициент деления потока	40:1
температура детектора, °С	220—250
скорость потока воздуха, $дм^3/ч$	18
скорость потока водорода, $дм^3/ч$	1,8
скорость потока газа-носителя (азот), $дм^3/ч$	0,048—0,072
объем пробы, $мм^3$	0,5—1.

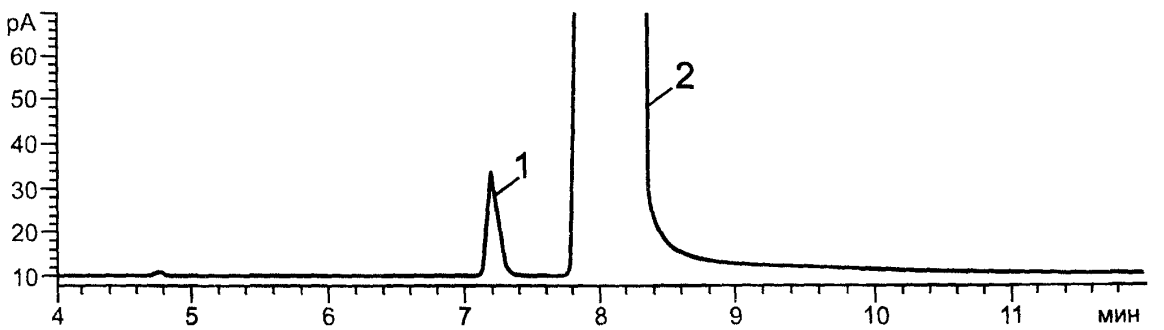
Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, в том числе с программированием температуры, обеспечивающих разделение веществ, аналогичное приведенному на рисунках 1, 2.

4.4.2 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций.

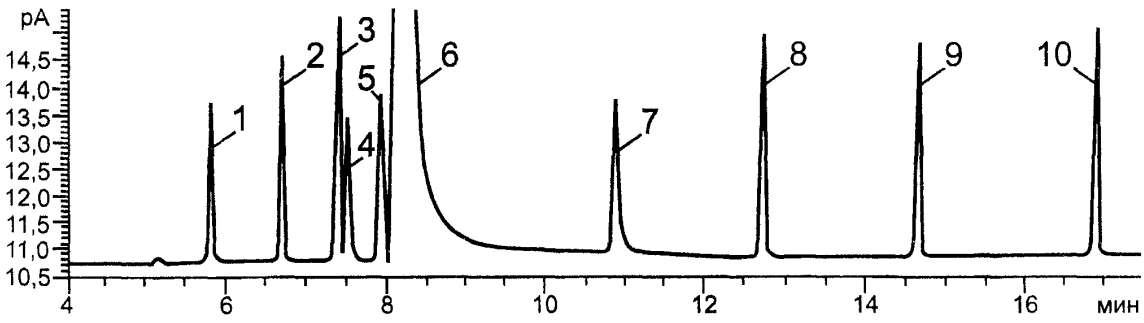
Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Измерения выполняют не менее двух раз. Типовая хроматограмма анализа градуировочной смеси с использованием насадочной колонки представлена на рисунке 1, с использованием капиллярной колонки — на рисунке 2.

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



1 — метанол, *2* — этиловый спирт

Рисунок 1 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная с использованием насадочной колонки



1 — уксусный альдегид; *2* — метилацетат; *3* — этилацетат; *4* — метанол; *5* — 2-пропанол; *6* — этиловый спирт; *7* — 1-пропанол; *8* — изобутиловый спирт; *9* — 1-бутанол; *10* — изоамиловый спирт

Рисунок 2 — Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP (США)

Для пересчета объемной доли X, %, определяемого вещества в 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. Значения градуировочного коэффициента заносят в память компьютера.

4.4.3 Анализ образца

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, воспроизводимости D, погрешности K, значения которых приведены в таблице 1. Контроль сходимости выполняют в соответствии с 4.7.2, воспроизводимости — 4.7.3, погрешности — 4.7.4.

4.5.2 Результаты измерений содержания микропримесей выражают:

- метилового спирта — объемная доля в пересчете на безводный спирт, %;
- уксусного альдегида, сложных эфиров (метилацетата и этилацетата), сивушного масла (1-пропанола, 2-пропанола, 1-бутанола, изобутилового и изоамилового спиртов), мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

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

$$П = 100{:}P, \qquad (2)$$

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

100 — объемная доля безводного спирта, %.

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Нормативы 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/дм^3 1-пропанол, мг/дм^3 1-бутанол, мг/дм^3 изобутиловый спирт, мг/дм^3 изоамиловый спирт, мг/дм^3 Сложные эфиры, мг/дм^3: метилацетат этилацетат Уксусный альдегид, мг/дм^3	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

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

$$X \pm 0,01\,\delta X \quad \text{и} \quad c \pm 0,01\,\delta c, \tag{3}$$

где X — объемная доля в пересчете на безводный спирт, %;

c — массовая концентрация, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт;

δ — границы относительной погрешности измерения объемной доли или массовой концентрации каждого токсичного вещества, %.

Результаты анализа сложных эфиров представляют как сумму массовых концентраций сложных эфиров, идентифицированных в образце, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

Результаты анализа сивушного масла представляют как сумму массовых концентраций компонентов сивушного масла, идентифицированных в образце, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

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

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

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 1-бутанол, мг/дм^3 изобутиловый спирт, мг/дм^3 изоамиловый спирт, мг/дм^3	От 0,5 до 10,0 включ. Св. 10,0 » 1000 »	± 15 ± 10

Окончание таблицы 2

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Границы относительной погрешности δ, %
Сложные эфиры, мг/дм^3:		
метилацетат	От 0,5 до 10,0 включ.	± 15
этилацетат	Св. 10,0 » 1000 »	± 10
Уксусный альдегид, мг/дм^3		
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	±20
	Св. 0,001 » 0,01 »	±15
	» 0,01 » 0,1 »	±10

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.

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) i-го вещества и метилового спирта, %.

Если условие не выполняется, измерения 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 результатов измерений 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 контроля считают удовлетворительными при выполнении условий

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

где $\overline{C}_{i1}$, $\overline{C}_{i2}$ — 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 2) для i-го вещества и метилового спирта, %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения 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 проводят с использованием в качестве образцов для контроля аттестованных смесей по 4.3.4 объемной долей анализируемых веществ 0,0001—0,01, % (0,8—90 мг/дм^3).

Образец для контроля анализируют в соответствии с настоящим стандартом.

4.7.4.2 Результаты контроля считают удовлетворительными при выполнении условий

$$\frac{|\bar{X} - X_0|}{X_0} \le K \quad \text{и} \quad \frac{|\bar{c}_i - c_{i0}|}{c_{i0}} \le K_i, \qquad (6)$$

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

c_{i0} — массовая концентрация i-го вещества в образце для контроля;

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

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.

5 Требования безопасности

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [8];
- 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 должен проводиться 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 6-09-1709—77	Метанол-яд для хроматографии
[3] ТУ 6-09-300—87	Метилацетат
[4] ТУ 6-09-667—76	Этилацетат
[5] ТУ 6-09-783—76	1-Пропанол для хроматографии
[6] ТУ 6-09-4522—77	2-Пропанол для хроматографии
[7] ТУ 6-09-4708—77	1-Бутанол для хроматографии
[8] 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 спирт, уксусный альдегид, метилацетат, этилацетат, метиловый спирт, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, градуировочная смесь, жидкая фаза, твердый носитель, хроматограмма анализа, газохроматографический метод

Изменение № 1 ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30.09.2004 № 23-ст

Дата введения 2005—03—01

Наименование стандарта после слов «спирт этиловый» дополнить словами: «из пищевого сырья»; после слов «Vodka and ethanol» дополнить словами: «from food raw material». Заменить слово: «Gasochromatography» на «Gas-chromatographic».

Содержание. Наименования пунктов 4.6, 4.7 и приложения А изложить в новой редакции:

«4.6 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

4.7 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

(Продолжение см. с. 17)

Приложение А (обязательное) Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики Государственного стандартного образца (ГСО № 8404—2003) состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС)»;

дополнить наименованиями:

«Приложение Б (обязательное) Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики Государственного стандартного образца (ГСО № 8405—2003) состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ)

Приложение В (справочное) Примеры обработки экспериментальных данных и построения контрольной карты Шухарта (карты пределов) при контроле стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце водки (пример 1) и массовой концентрации 2-пропанола в образце этилового спирта (пример 2) с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

Библиография».

Раздел 1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Настоящий стандарт распространяется на водку и этиловый спирт из пищевого сырья и устанавливает газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей с использованием капиллярных колонок (для определения метилового спирта, сивушного масла, уксусного альдегида, сложных эфиров), присутствие которых характерно для водки и этилового спирта из пищевого сырья. Метод пригоден для определения токсичных микропримесей в водках особых и в оттонах, полученных из ликероводочных изделий».

Раздел 2 изложить в новой редакции:

«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 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5363—93 Водка. Правила приемки и методы анализа

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

(Продолжение см. с. 18)

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

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

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

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

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 после слова «детектором» изложить в новой редакции:

«Продолжительность анализа — 15—25 мин».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции:

«4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

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

Государственные стандартные образцы (ГСО № 8404—2003) состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС). Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики ГСО — в соответствии с приложением А.

Государственные стандартные образцы (ГСО № 8405—2003) состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ). Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики ГСО — в соответствии с приложением Б.

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

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

(Продолжение см. с. 19)

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

Компьютер или интегратор, имеющий программное обеспечение.

Колонка хроматографическая 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.

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 воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа.

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

Подпункт 4.3.2 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.3.2.1, 4.3.2.2:

«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—0,072 $дм^3$/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.

4.3.2.2 После анализа водок особых и оттонов, полученных из ликероводочных изделий, кондиционирование колонки проводят при температуре термостата колонки 200 °С в течение одного часа».

Подпункты 4.3.3—4.3.4.8 исключить.

Подпункты 4.4.1—4.4.3 изложить в новой редакции:

«4.4.1 Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

температура термостата колонок, °С	70—75
температура испарителя (инжектора), °С	120—200
коэффициент деления потока	20 : 1
температура детектора, °С	220—250
скорость потока воздуха, $дм^3$/ч	18
скорость потока водорода, $дм^3$/ч	1,8
скорость потока газа-носителя (азот), $дм^3$/ч	0,048—0,072
объем пробы, $мм^3$	0,5—1.

(Продолжение см. с. 20)

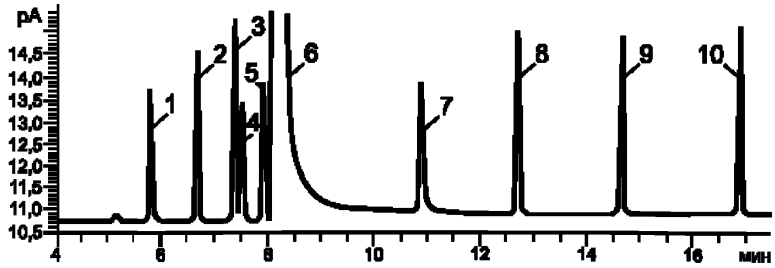
Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, в том числе с программированием температуры, обеспечивающих разделение и последовательность выхода веществ, аналогичное приведенному на рисунке 1.

4.4.2 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей. В качестве градуировочных смесей используют ГСО состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) — для анализа спирта и ГСО состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ) — для анализа водки.

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 полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения.



1 — уксусный альдегид; *2* — метилацетат; *3* — этилацетат; *4* — метанол; *5* — 2-пропанол; *6* — этиловый спирт; *7* — 1-пропанол; *8* — изобутиловый спирт; *9* — 1-бутанол; *10* — изоамиловый спирт

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

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели.

(Продолжение см. с. 21)

4.4.3 Анализ образца

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 4.4.1. Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—1 по 4.5.1а».

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 (*см. с. 22*).

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 (1):

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

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 (таблица 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %.

(Продолжение см. с. 22)

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО повторяемости) σ_{ri}, σ_r, %	Предел повторяемости r_i, r, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО воспроизводимости) σ_R, σ_R, %	Границы относительной погрешности ±δ, % (P = 0,95)
Сивушное масло: изопропиловый спирт (2-пропанол), мг/дм³	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
пропиловый спирт (1-пропанол), мг/дм³	То же	То же	То же	То же	То же
изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), мг/дм³	»	»	»	»	»
бутиловый спирт (1-бутанол), мг/дм³	»	»	»	»	»
изовиловый спирт (3-метил-1-бутанол), мг/дм³	»	»	»	»	»
Сложные эфиры, мг/дм³: метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	»	»	»	»	»
этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	»	»	»	»	»
Уксусный альдегид, (ацетальдегид), мг/дм³	»	»	»	»	»

(Продолжение см. с. 23)

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) $\sigma_д$, σ_r, %	Предел повторяемости $r_д$, r, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) $\sigma_{вд}$, $\sigma_в$, %	Границы относительной погрешности ±δ, % (P= 0,95)
Метиловый спирт (метанол), объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ. Св. 0,001 » 0,01 » » 0,01 » 0,1 »	7 5 4	20 15 10	10 6 5	20 15 10

* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.

Если условие (1) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с 4.4.3».

Подпункт 4.5.2. Третий — шестой абзацы исключить (со слов «Результат определения содержания»).

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.3:

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

$C_{iср}$, мг/дм^3; P = 0,95; ±δ;

$X_{ср}$, объемная доля, %; P = 0,95; ±δ,

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

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

±δ — границы относительной погрешности, % (таблица 1).

Результаты анализа сложных эфиров представляют как сумму измеренных массовых концентраций сложных эфиров, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

Результаты анализа сивушного масла представляют как сумму измеренных массовых концентраций компонентов сивушного масла, мг/дм^3, в пересчете на безводный спирт.

Результаты определения массовых концентраций сивушного масла, сложных эфиров, уксусного альдегида и объемной доли метанола указывают с округлением до двух значащих цифр.

(Продолжение см. с. 24)

В случае, если содержание компонента ниже или выше границ диапазона измерений массовых концентраций или объемных долей, установленных в таблице 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. При вычислении суммы сложных эфиров и компонентов сивушного масла результаты $C_{icp} < 0{,}5$ мг/дм^3 не учитывают».

Пункт 4.6 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.6.1—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 измерений, 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 измерений, 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

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

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, %;

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

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

$$CD_{0,95} = 2{,}77 \cdot 0{,}01 \cdot X_{cp1,2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (4)$$

(Продолжение см. с. 25)

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 или объемной доле;

σ_{Ri}, σ_R — показатели воспроизводимости (таблица 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %;

σ_{ri}, σ_r — показатели повторяемости (таблица 1) *i*-го вещества и метилового спирта, %;

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

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации *i*-го вещества, полученных в первой и второй лабораториях, мг/дм^3;

$X_{cp1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения объемной доли метилового спирта, полученных в первой и второй лабораториях, %:

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{icp1} + C_{icp2}}{2} \quad \text{и} \quad X_{cp1,2} = \frac{X_{cp1} + X_{cp2}}{2}. \qquad (5)$$

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 при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по 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.

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

Рекомендуется устанавливать один контролируемый период в квартал с продолжительностью 20—30 дней. В пределах контролируемого периода измерения проводят ежедневно. Получают не менее 20 результатов контрольных измерений для построения контрольных карт Шухарта.

(Продолжение см. с. 26)

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

Примеры построения карты Шухарта — по приложению В.

Рекомендуется проводить проверку стабильности по результатам анализа образцов водки или спирта на содержание метилового спирта или 2-пропанола.

При одновременном контроле лабораторией водок и этилового спирта построение карты Шухарта проводят только для одного из этих продуктов».

Раздел 5. Заменить ссылку: [8] на [1].

Приложение А изложить в новой редакции:

«ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики Государственного стандартного образца (ГСО № 8404—2003) состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС)

Таблица А.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РС-1	РС-2	РС-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм³	7,5—10,0	3,5—6,0	0,75—3,0
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм³	8,5—15,0	4,0—11,0	0,85—7,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм³	9,0—15,5	4,0—11,0	0,90—7,5
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0,0095—0,0250	0,0045—0,0200	0,00095—0,01200
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0

(Продолжение см. с. 27)

Окончание таблицы А.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РС-1	РС-2	РС-3
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0

Границы относительной погрешности аттестованных значений ГСО (по модулю) не превышают ±5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$».

Стандарт дополнить приложениями — Б, В:

«ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики Государственного стандартного образца (ГСО № 8405—2003) состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ)

Таблица Б.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм³	7,8—12,0	3,5—6,0	0,75—4,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм³	9,0—12,0	4,0—11,0	0,90—7,5
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм³	8,8—12,0	4,0—11,0	0,85—7,0
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0,0098—0,0140	0,0045—0,0200	0,00095—0,01200

(Продолжение см. с. 28)

Окончание таблицы Б.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм³	7,9—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм³	7,9—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0

Границы относительной погрешности аттестованных значений СО (по модулю) не превышают ±5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Примеры обработки экспериментальных данных и построения контрольной карты Шухарта (карты пределов) при контроле стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце водки (пример 1) и массовой концентрации 2-пропанола в образце этилового спирта (пример 2) с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

Для расчета параметров контрольной карты используют стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $\sigma_{I(TO)}$, которое устанавливают предварительно, до начала первого контрольного периода.

Стабильность стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $\sigma_{I(TO)}$ оценивают сравнением полученных расхождений $w_{\text{отн}}$ (пример 1) и $w_{1\,\%}$ (пример 2) с рассчитанными значениями пределов действия $UCL_д$ и предуп-

(Продолжение см. с. 29)

реждения $UCL_{пр}$. Стабильность считают подтвержденной, если выполняется условие: $w_{iотн}$ (w_i %)≤$UCL_{пр}$ и случаи превышения предела предупреждения $UCL_{пр}$ [$w_{iотн}$ (w_i %)>$UCL_{пр}$] носят нерегулярный, случайный характер.

Пример 1. Обработка экспериментальных данных и построение контрольной карты Шухарта (карты пределов) при контроле стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце водки с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

Экспериментальные данные для расчета $\sigma_{I(TO)}$, представленные в таблице В.1, получены следующим образом. Один из двух результатов параллельных определений, полученных при анализе исследуемого образца водки, вносят в таблицу в качестве значения X_1 для соответствующего номера подгруппы. Второй результат (единичное определение X_2) получают при анализе этого же образца водки другим оператором на следующий день. Для следующей подгруппы аналогичным образом получают свои значения X_1 и X_2 с использованием другого анализируемого образца водки. Набирают m (20—30) подгрупп. В связи с широким диапазоном содержания метанола в анализируемых образцах водки для сопоставления результатов определения объемной доли метанола при обработке данных расхождения $w_{i\%об} = |X_1 - X_2|$ для пар X_1 и X_2 в m подгруппах выражают в относительных процентах, $w_{iотн}$, к среднему значению объемной доли метилового спирта в подгруппе: $w_{iотн} = w_{i\%об} \cdot 100 / \frac{X_1 + X_2}{2}$,

где 100 — множитель для пересчета в проценты.

Проверяют однородность дисперсий по критерию Кохрена G_{max} (для уровня значимости α= 0,05 согласно таблице 4 ГОСТ Р ИСО 5725—2 при $n = 2$ и $p = m$ (для данного расчета):

$$G_{max} = \frac{\sigma^2_{I(TO)\,max}}{\sum\limits_1^m \sigma^2_{I(TO)}} = \frac{w^2_{1\,отн\,max} / 2}{\sum\limits_1^m w^2_{1\,отн} / 2} = \frac{w^2_{1\,отн\,max}}{\sum\limits_1^m w^2_{1\,отн}}, \qquad (В.1)$$

где $\sigma^2_{I(TO)\,max} = w^2_{1\,отн\,max} / 2$ — максимальное значение дисперсии;

$\sum\limits_1^m \sigma^2_{I(TO)} = \sum\limits_1^m w^2_{1отн} / 2$ — сумма дисперсий.

При подтверждении однородности дисперсий по расхождениям $w_{1\,отн}$ рассчитывают стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $\sigma_{I(TO)}$, %, по формуле

(Продолжение см. с. 30)

$$\sigma_{I(TO)} = \sqrt{\frac{1}{2m}\sum_{1}^{m} w^2_{I\,отн}}\,. \qquad (В.2)$$

При неоднородности дисперсий (G_{max} больше табличного значения) максимальное значение $w^2_{I\,отн\,max}$ отбрасывают и проводят оценку однородности дисперсий повторно при использовании $w^2_{I\,отн\,max}$ из оставшихся значений $w^2_{I\,отн}$. Исключение максимальных значений $w^2_{I\,отн}$ продолжают до подтверждения однородности дисперсий. В случае отбрасывания $w^2_{I\,отн\,max}$ l значений $\sigma_{I(TO)}$ рассчитывают по формуле

$$\sigma_{I(TO)} = \sqrt{\frac{1}{2(m-l)}\sum_{1}^{m-l} w^2_{I\,отн}}\,, \qquad (В.3)$$

где l — число отброшенных значений $w^2_{I\,отн\,max}$ (количество подгрупп).

Таблица В.1

1 Характеристика качества: объемная доля метанола в водке.
2 Единица физической величины, % об.
3 Метод анализа: ГОСТ Р 51698—2000.
4 Период:
5 Лаборатория:

Номер подгруппы	Результат определения объемной доли метанола, %		$w_{I,\%\,об.}$	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{I\,отн}$	$w^2_{I\,отн}$
	X_1	X_2				
1	0,00809	0,00824	0,00015	0,00817	1,8	3,24
2	0,00118	0,00118	—	0,00118	—	—
3	0,00333	0,00334	0,00001	0,00334	0,3	0,09
4	0,00037	0,00035	0,00002	0,00036	5,6	31,36
5	0,00213	0,00210	0,00003	0,00212	1,4	1,96
6	0,00220	0,00210	0,00010	0,00215	4,7	22,09
7	0,00443	0,00463	0,00020	0,00453	4,4	19,36
8	0,00340	0,00298	0,00042	0,00319	13,2	174,24
9	0,00051	0,00049	0,00002	0,00050	4,0	16,0
10	0,00407	0,00365	0,00042	0,00386	10,9	118,81
11	0,00143	0,00151	0,00008	0,00147	5,4	29,16
12	0,00370	0,00318	0,00052	0,00344	15,1	228,01

(Продолжение см. с. 31)

Окончание таблицы В.1

Номер подгруппы	Результат определения объемной доли метанола, %		w_i, % об.	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{i\,\text{ост}}$	$w^2_{i\,\text{ост}}$
	X_1	X_2				
13	0,00145	0,00127	0,00018	0,00136	13,2	174,24
14	0,00183	0,00188	0,00005	0,00186	2,7	7,29
15	0,01235	0,01035	0,00200	0,01135	17,6	309,76
16	0,00081	0,00077	0,00004	0,00079	5,1	26,01
17	0,00172	0,00163	0,00009	0,00168	5,4	29,16
18	0,00166	0,00174	0,00008	0,00170	4,7	22,09
19	0,00243	0,00252	0,00009	0,00248	3,6	12,96
20	0,00234	0,00255	0,00021	0,00245	8,6	73,96
Сумма					127,7	1299,79

В описываемом примере дисперсии однородны ($G_{\text{макс}} = 0,238$ меньше $G_{\text{табл.}} = 0,389$).

Параметры контрольной карты пределов рассчитывают по формулам:

а) средняя линия: $L = 1,128 \cdot \sigma_{I(ГО)}$;

б) пределы действия:

$UCL_д = 3,686 \cdot \sigma_{I(ГО)}$;

$LCL_д$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{пр} = 2,834 \cdot \sigma_{I(ГО)}$;

$LCL_{пр}$ — отсутствует,

где 1,128; 3,686; 2,834 — соответствующие коэффициенты для расчета параметров карты Шухарта (ГОСТ Р ИСО 5725—6, 6.2.2.3).

В рассматриваемом примере рассчитанное стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $\sigma_{I(ГО)} = 5,70$ %, для параметров контрольной карты пределов получают следующие значения:

а) средняя линия $L = 1,128 \cdot 5,70 \approx 6,43$ %;

б) пределы действия:

$UCL_д = 3,686 \cdot 5,70 \approx 21,0$ %;

$LCL_д$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{пр} = 2,834 \cdot 5,70 \approx 16,2$ %;

$LCL_{пр}$ — отсутствует.

Данными [m(20—30) пар X_1 и X_2], полученными при контроле стабильности таким же способом, как при расчете стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время»

(Продолжение см. с. 32)

и «оператор» $\sigma_{I(TO)}$, заполняют таблицу В.2 и наносят на контрольную карту (в координатах: номер подгруппы — расхождение $w_{1отн}$) точки, соответствующие значениям $w_{1отн}$ для каждого номера подгруппы. Полученная карта пределов представлена на рисунке В.1.

Таблица В.2

1 Характеристика качества: объемная доля метанола в водке.
2 Единица физической величины, % об.
3 Метод анализа: ГОСТ Р 51698—2000.
4 Период:
5 Лаборатории:

Номер подгруппы	Результат определения объемной доли метанола, %		w_r, % об.	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{1\,отн}$	Примечание
	X_1	X_2				
1	0,00335	0,00347	0,00012	0,00341	3,5	
2	0,00701	0,00729	0,00028	0,00715	3,9	
3	0,00980	0,00962	0,00018	0,00971	1,9	
4	0,00160	0,00151	0,00009	0,00156	5,8	
5	0,00230	0,00290	0,00060	0,00260	23,1	Выше предела действия[1)]
6	0,00490	0,00470	0,00020	0,00480	4,2	
7	0,00047	0,00051	0,00004	0,00049	8,2	
8	0,00453	0,00398	0,00055	0,00426	12,9	
9	0,00363	0,00371	0,00008	0,00367	2,2	
10	0,00303	0,00323	0,00020	0,00313	6,4	
11	0,00405	0,00397	0,00008	0,00401	2,0	
12	0,00412	0,00366	0,00046	0,00389	11,8	
13	0,00250	0,00230	0,00020	0,00240	8,3	
14	0,00870	0,00850	0,00020	0,00860	2,3	
15	0,00215	0,00202	0,00013	0,00209	6,2	
16	0,00160	0,00151	0,00009	0,00156	5,8	
17	0,00509	0,00481	0,00028	0,00495	5,7	
18	0,00490	0,00490	0,00000	0,00490	0,0	
19	0,01080	0,01130	0,00050	0,01110	4,5	
20	0,00910	0,01050	0,00140	0,00980	14,3	
Сумма $\Sigma w_{1отн}$					133,0	
Среднее значение $\overline{w}_{1\,отн}$					6,65	

1) Результат X_1 занижен из-за деформации септы.

(Продолжение см. с. 33)

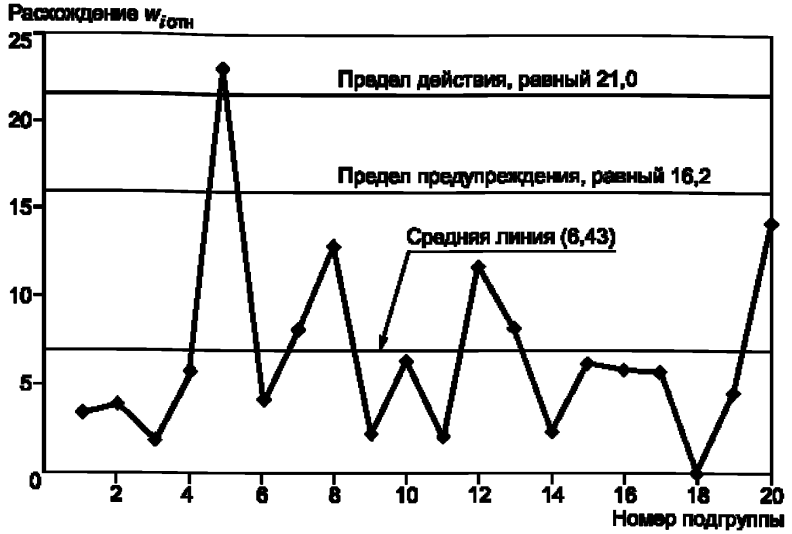


Рисунок В.1 — Карта пределов определения объемной доли метилового спирта (%) в водке, полученных в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

Рассчитывают оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $S_{I(TO)}$ по формуле

$$S_{I(TO)} = \overline{w}_{i\,отн} / 1{,}128. \qquad (B.4)$$

Для данного примера $S_{I(TO)} = 5{,}90$ %.

При стабильных результатах измерений оценка $S_{I(TO)}$ может использоваться в качестве стандартного отклонения промежуточной прецизионности для расчета параметров контрольной карты пределов для следующего контрольного периода.

При нестабильных результатах измерений вычисляют значение $S_{I(TO)}$ после исключения подгруппы с расхождением, превышающим предел действия. Допускается исключать не более двух подгрупп, при большем их количестве анализируют и устраняют причины нестабильности, проводят новый набор ($m \geq 20$) пар X_1 и X_2 и рассчитывают новые значения $S_{I(TO)}$.

(Продолжение см. с. 34)

На рисунке В.1 на карте пределов, построенной по данным, приведенным в таблице В.2, в подгруппе 5 расхождение превысило предел действия $UCL_д$ (21,0 %).

Карта, приведенная на рисунке В.1, свидетельствует, что результаты измерений не являются стабильными, так как имеется одна точка выше предела действия. Поэтому для расчета параметров контрольной карты пределов для следующего периода значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности $S_{I(ПО)}$ вычисляют после исключения подгруппы 5. Новое значение $S_{I(ПО)}$ (для 19 подгрупп) составляет 5,13 %. Параметры контрольной карты пределов для следующего контрольного периода соответственно составят:

а) средняя линия: $L = 1{,}128 \cdot 5{,}13 = 5{,}79$ %;

б) пределы действия:

$UCL_д = 3{,}686 \cdot 5{,}13 = 18{,}9$ %;

$LCL_д$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{пр} = 2{,}834 \cdot 5{,}13 = 14{,}5$ %;

$LCL_{пр}$ — отсутствует.

Пример 2. Обработка экспериментальных данных и построение контрольной карты Шухарта (карты пределов) при контроле стабильности результатов определения и массовой концентрации 2-пропанола в образце этилового спирта с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

При обработке экспериментальных данных расхождения w_i, мг/дм^3, выражают в процентах к среднему значению массовой концентрации 2-пропанола в подгруппе: $w_{i\%} = w_i \cdot 100 / \frac{C_1 + C_2}{2}$,

где 100 — множитель для пересчета в проценты;

$w_i = |C_1 - C_2|$ для пар C_1 и C_2 в m подгруппах.

Значение $\sigma_{I(ПО)}$ было получено способом, аналогичным изложенному в примере 1, $\sigma_{I(ПО)} = 3{,}40$ %, параметры контрольной карты пределов рассчитывают следующим образом:

а) средняя линия: $L = 1{,}128 \cdot 3{,}40 = 3{,}83$ %;

б) пределы действия:

$UCL_д = 3{,}686 \cdot 3{,}40 = 12{,}5$ %;

$LCL_д$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{пр} = 2{,}834 \cdot 3{,}40 = 9{,}64$ %;

$LCL_{пр}$ — отсутствует.

(Продолжение см. с. 35)

Экспериментальные данные, полученные для построения контрольной карты Шухарта, заносят в таблицу В.3, их обработку и построение контрольной карты проводят так, как изложено в примере 1.

Таблица В.3

1 Характеристика качества: массовая концентрация 2-пропанола в спирте.
2 Единица физической величины, мг/дм³.
3 Метод анализа: ГОСТ Р 51698—2000.
4 Период:
5 Лаборатория:

Номер подгруппы	Результаты определений, мг/дм³		w_i, мг/дм³	$\frac{C_1+C_2}{2}$, мг/дм³	$w_{1\%}$	Примечание
	C_1	C_2				
1	1,26	1,17	0,09	1,22	7,4	
2	2,86	2,92	0,06	2,89	2,1	
3	2,25	2,25	0,00	2,25	0,0	
4	2,43	2,52	0,09	2,48	3,6	
5	4,30	4,42	0,12	4,36	2,8	
6	1,75	1,82	0,07	1,79	3,9	
7	5,55	5,41	0,14	5,48	2,6	
8	1,93	2,05	0,12	2,22	6,0	
9	3,53	3,61	0,08	3,57	2,2	
10	5,02	4,86	0,16	4,94	3,2	
11	3,19	3,30	0,11	3,25	3,4	
12	1,58	1,75	0,17	1,67	10,2	
13	3,47	3,39	0,08	3,43	2,3	
14	7,65	7,53	0,12	7,59	1,6	
15	3,04	2,92	0,12	2,98	4,0	
16	5,43	5,31	0,12	5,37	2,2	
17	3,37	3,57	0,20	3,47	5,8	
18	6,48	6,40	0,08	6,44	1,2	
19	1,11	1,03	0,08	1,07	7,5	
20	5,98	6,10	0,12	6,04	2,0	
Сумма $\Sigma w_{1\%}$					74,0	
Среднее значение $\overline{w}_{1\%}$					3,70	

(Продолжение см. с. 36)

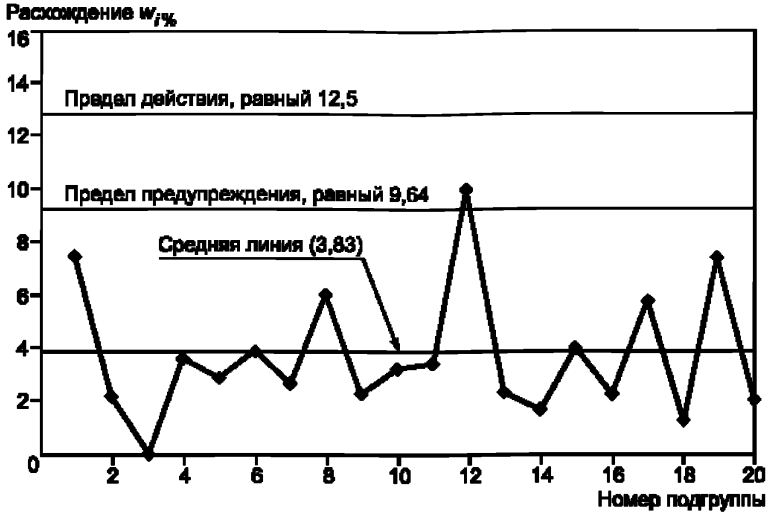


Рисунок В.2 — Карта пределов определения массовой концентрации 2-пропанола (мг/дм^3) в спирте, полученных в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

В данном случае превышение предела действия отсутствует, а превышение (однократное) предела предупреждения носит нерегулярный, случайный характер. Поэтому построенная карта пределов (рисунок В.2) дает основание считать результаты измерений стабильными.

Для расчета параметров контрольной карты пределов для следующего периода вычисляют значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности $S_{I(ГО)}$. Значение $S_{I(ГО)}$ составляет 3,28 %. Параметры контрольной карты пределов для следующего контрольного периода соответственно составят:

а) средняя линия: $L = 1{,}128 \cdot 3{,}28 \approx 3{,}70$ %;

б) пределы действия:

$UCL_д = 3{,}686 \cdot 3{,}28 \approx 12{,}1$ %;

$LCL_д$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{пр} = 2{,}834 \cdot 3{,}28 \approx 9{,}30$ %;

$LCL_{пр}$ — отсутствует».

(Продолжение см. с. 37)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51698—2000)

Стандарт дополнить элементом — «Библиография»:

«Библиография

[1] 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 в промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.».

Библиографические данные дополнить кодом ОКС: 71.080.60;

ключевые слова изложить в новой редакции:

«Ключевые слова: водка, этиловый спирт, уксусный альдегид (ацетальдегид), этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат), метиловый спирт (метанол), изопропиловый спирт (2-пропанол), пропиловый спирт (1-пропанол), изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), бутиловый спирт (1-бутанол), изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол), хроматограмма анализа, газохроматографический метод».

(ИУС № 1 2005 г.)

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.С. Черная*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 24.01.2001. Подписано в печать 31.01.2001. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,30. Тираж 569 экз. С 188. Зак. 120.

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

gost.e-ecolog.ru