ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВИНА И ВИНОМАТЕРИАЛЫ

Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот

Издание официальное

БЗ 12—2000/396

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным унитарным предприятием «Московское качество», Российской Ассоциацией хроматографистов им. М.С. Цвета

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 2 ноября 2001 г. № 451-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 Сущность метода 2
4 Аппаратура, средства измерений, реактивы, вспомогательное оборудование и материалы . . . 2
5 Отбор проб 3
6 Подготовка к измерению 3
7 Проведение измерения 6
7.1 Проведение измерения при одновременном определении этанола, уксусной и пропионовой кислот 6
7.2 Проведение измерения при раздельном определении этанола, уксусной и пропионовой кислот 6
8 Обработка результатов измерений 7
9 Контроль погрешности результатов выполняемых измерений 8
10 Требования к точности результатов измерений 10
11 Требования к квалификации персонала 10
12 Требования техники безопасности 10
Приложение А Библиография 11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВИНА И ВИНОМАТЕРИАЛЫ

Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот

Wines and wine materials. Gas-chromatographic method for determination of volume fraction of ethanol and mass concentration of acetic and propionic acids

Дата введения 2003—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на вина и виноматериалы (далее — продукт) и устанавливает газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта (далее — этанол) и массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот с использованием насадочных колонок. Метод позволяет проводить одновременное определение анализируемых компонентов и раздельное определение этанола, уксусной и пропионовой (летучих) кислот.

Диапазон измерения: объемная доля этанола — от 5 до 25 % об., массовая концентрация уксусной и пропионовой кислот — от 0,03 до 3,0 г/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 427—75 Линейки измерительные металлические. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4207—75 Калий железистосинеродистый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 21533—76 Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа

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

---

* С 1 июля 2002 г. вводится в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ 25706—83 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

ГОСТ Р 51144—98 Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

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

3 Сущность метода

Метод основан на применении газоадсорбционной хроматографии на органических пористых сорбентах. Определяемые компоненты — этанол, уксусная и пропионовая кислоты — разделяют путем распределения между неподвижной (стационарной) и подвижной (газ-носитель) фазами.

Продолжительность одновременного определения анализируемых компонентов — не более 20 мин, раздельного определения — не более 30 мин.

4 Аппаратура, средства измерений, реактивы, вспомогательное оборудование и материалы

Колонка газохроматографическая насадочная стеклянная длиной (120±10) см, с внутренним диаметром (3±0,5) мм.

Фаза неподвижная — хромосорб-102. Допускается применение других фаз (порапак Q, полисорб-1 и т. п.), обеспечивающих аналогичный порядок выхода анализируемых компонентов испытуемой пробы и степень разделения по 6.2.

Хроматограф газовый, оснащенный пламенно-ионизационным детектором типа Кристалл 2000М с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-10}$ г·С/с и пределом допускаемого относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала 2 %.

Микрошприц вместимостью 1 мм^3 типа «Газохром 101 ЛБ2.793.000» (погрешность дозирования 2 %).

Самописец (потенциометр регистрирующий) TZ-4620 или компьютер (интегратор), имеющий программное обеспечение.

Линейка металлическая 1 класса, по ГОСТ 427.

Лупа типа ЛИ-10Х.

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

Колба 2-100-2 по ГОСТ 25336.

Пипетки 1-2-2-10, 1-1-2-0,1 по ГОСТ 29227.

Газ-носитель — азот газообразный, ос. ч. по ГОСТ 9293.

Водород марки А по ГОСТ 3022.

Воздух сжатый, х. ч. по ГОСТ 17433.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Кислота уксусная, х. ч. по ГОСТ 61.

Кислота пропионовая, х. ч. (типа «Aldrich» 24,035-4).

Ацетонитрил, х. ч. по [1].

Чашка ВП-1 по ГОСТ 25336.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вата стеклянная или стеклоткань.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498.

Секундомер или часы с секундной стрелкой.

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

Палочка стеклянная.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

5 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ Р 51144.

6 Подготовка к измерению

6.1 Условия измерения

При подготовке к измерению и при проведении измерения соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С . . . . . 20±5

атмосферное давление, мм. рт. ст . . . . . 760±40

относительная влажность воздуха, %. . . . . 20—60 (без конденсации паров)

напряжение в электросети, В . . . . . 220±20

частота в электросети, Гц . . . . . 50±2.

6.2 Приготовление насадки и стабилизация насадочной колонки

Для приготовления насадки берут навеску твердого полимерного носителя массой (2,5±0,5) г. Носитель должен быть сыпучим (без комков), плотностью (0,29±0,05) г/см^3.

Колонку заполняют готовой насадкой в соответствии с ГОСТ 21533. Колонка должна быть заполнена насадкой равномерно и плотно (без пустот). Далее колонку, не присоединяя к детектору, прогревают, пропуская через нее газ-носитель, в начале при температуре 60 °С в течение двух часов, а затем при температуре 160 °С в течение трех часов.

На пробной хроматограмме проверяют параметры колонки, для этого вычисляют коэффициент разделения k для всех определяемых компонентов по формуле

$$k = \frac{\Delta l}{b_1 + b_2}, \qquad (1)$$

где Δl — расстояние между максимумами соседних пиков на пробной хроматограмме, мм;

b_1, b_2 — значения ширины первого и второго пиков на половине высоты соответствующего пика, мм.

Коэффициент разделения k для всех определяемых компонентов должен быть не менее 1,4.

Эффективность колонки N вычисляют по формуле

$$N = 5{,}54 \frac{l^2}{b^2}, \qquad (2)$$

где l^2 — квадрат расстояния от момента ввода пробы до выхода максимума пика ацетонитрила на пробной хроматограмме, мм^2;

b^2 — квадрат ширины пика ацетонитрила на половине высоты соответствующего пика, мм^2;

5,54 — коэффициент соответствия.

Значение N должно быть не менее 860.

6.3 Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Прибор градуируют по градуировочным смесям, содержащим определяемые компоненты и внутренний стандарт (ацетонитрил).

6.4 Приготовление градуировочных смесей

6.4.1 Приготовление градуировочной смеси с объемной долей этилового спирта 10 %, массовой концентрации уксусной кислоты 0,6 г/дм^3 и пропионовой кислоты 0,3 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды и вносят пипетками 104 см^3 96 %-ного этилового спирта, 0,6 см^3 уксусной кислоты, 0,3 см^3 пропионовой кислоты и 50 см^3 (39,3 г) ацетонитрила. Смесь готовят при температуре (20±0,5) °С, при необходимости термостатируя исходные компоненты. Содержимое колбы тщательно перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и выдерживают 90 мин при (20±0,5) °С.

6.4.2 Приготовление градуировочной смеси с объемной долей этилового спирта 16 %, массовой концентрации уксусной кислоты 1 г/дм^3 и пропионовой кислоты 0,5 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают 500 см³ дистиллированной воды и вводят 167 см³ 96 % этилового спирта, 1,0 см³ уксусной кислоты, 0,5 см³ пропионовой кислоты и 80 см³ ацетонитрила. Содержимое колбы перемешивают, доводят водой до метки и выдерживают в течение 90 мин при 20 °С.

6.4.3 Приготовление градуировочных смесей: с объемной долей этилового спирта 5,0 %, массовой концентрации уксусной кислоты 0,3 г/дм³, пропионовой кислоты 0,15 г/дм³ и с объемной долей этилового спирта 8,0 %, массовой концентрации уксусной кислоты 0,5 г/дм³ и пропионовой кислоты 0,25 г/дм³

Данные растворы готовят двухкратным разбавлением дистиллированной водой градуировочных растворов, приготовленных по 6.4.1 и 6.4.2.

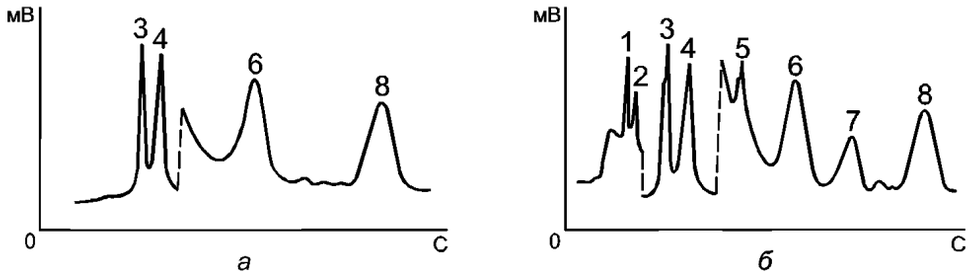
6.4.4 Градуировочные смеси готовят в вытяжном шкафу при температуре окружающего воздуха 18—22 °С.

Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметически закрытой посуде. Срок хранения не более 8 мес.

6.4.5 Градуировка хроматографа. Определение градуировочных коэффициентов

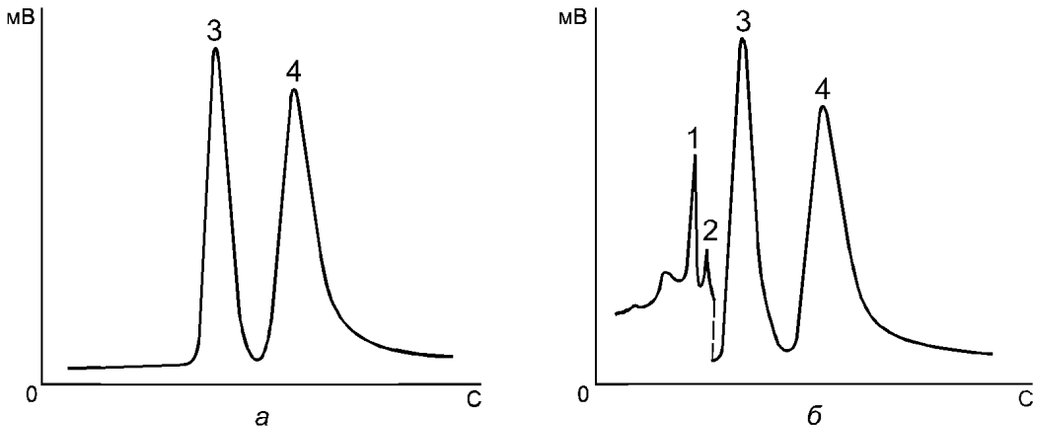
В хроматограф вводят с помощью микрошприца по 0,4—1 мм³ градуировочных смесей по 6.4.1—6.4.3, начиная с меньших концентраций.

Регистрируют или вычисляют значения площади пиков определяемых веществ и внутреннего стандарта, а также значения времени удерживания (порядок выхода пиков представлен на рисунках 1 и 2; на хроматограммах реальных проб наряду с целевыми компонентами показаны пики ненормируемых компонентов, постоянно присутствующих в продукте и имеющих время выхода, близкое к значениям испытуемых компонентов. Ориентировочные значения времени выхода компонентов приведены в таблице 1.



1 — метанол; *2* — ацетальдегид; *3* — этанол; *4* — ацетонитрил (внутренний стандарт); *5* — метилацетат; *6* — уксусная кислота; 7 — этилацетат; *8* — пропионовая кислота (между 2-м и 3-м и между 4-м и 5-м пиками — переключение диапазона)

Рисунок 1 — Типовые хроматограммы градуировочной смеси (а) и испытуемой пробы (б) при совместном измерении компонентов



1 — метанол; *2* — ацетальдегид; *3* — этанол; *4* — ацетонитрил (внутренний стандарт; между 2-м и 3-м пиками переключение диапазона)

Рисунок 2 — Типовые хроматограммы анализа этанола при раздельном измерении компонентов, градуировочной смеси (а) и испытуемой пробы (б)

Таблица 1 — Значения времени выхода компонентов испытуемой пробы в зависимости от условий анализа

Условия хроматографирования (сорбент, длина колонки, температура термостата)	Время выхода, мин			
	Этанол	Ацетонитрил	Уксусная кислота	Пропионовая кислота
Хромосорб 102, 115 см, 170 °С	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,3	5,2 ± 0,6
Порапак Q, 106 см, 170 °С	1,6 ± 0,12	2,2 ± 0,2	4,5 ± 0,5	10 ± 1,2
Порапак Q, 120 см, 160 °С	1,6 ± 0,12	2,2 ± 0,15	5,6 ± 0,6	13 ± 1,4

Площадь пиков анализируемых компонентов S, мм^2, регистрируют с помощью компьютера или интегратора, либо (при ручной обработке хроматограмм) вычисляют по формуле

$$S = hb_{1/2}, \tag{3}$$

где h — высота пика, мм;

$b_{1/2}$ — ширина пика на половине высоты, мм.

Относительный градуировочный коэффициент K_i i-го компонента вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{S_{ст} M_i}{S_i M_{ст}}, \tag{4}$$

где $S_{ст}$ — площадь пика внутреннего стандарта, мм^2;

M_i — масса навески определяемого вещества, г;

S_i — площадь пика определяемого вещества, мм^2;

$M_{ст}$ — масса навески внутреннего стандарта, г.

Массу этанола, уксусной и пропионовой кислот M_i, г, вычисляют по формуле

$$M_i = V_i d_i, \tag{5}$$

где V_i — объем добавки i-го компонента, см^3;

d_i — плотность компонента (этилового спирта — 0,785 г/см^3; уксусной кислоты — 1,049 г/см^3 и пропионовой кислоты — 0,993 г/см^3).

Массу ацетонитрила $M_{ст}$, г, вычисляют по формуле

$$M_{ст} = V_{ст} 0{,}786, \tag{6}$$

где $V_{ст}$ — объем добавки внутреннего стандарта, см^3;

0,786 — плотность ацетонитрила, г/см^3.

Проводят три измерения для каждой градуировочной смеси, находят среднеарифметическое значение градуировочного коэффициента K. Если $|K - K_i| > 0{,}05K$, i-е измерение повторяют; при повторном превышении $|K - K_i| > 0{,}05K$ выясняют и устраняют причины данного расхождения. Затем измерения повторяют.

Рассчитывают среднеарифметическое значение результатов определений K для всех градуировочных смесей ($K_{ср}$).

Значение градуировочного коэффициента $K_{ср}$ определяют ручным методом с помощью линейки и измерительной лупы или с помощью компьютера или интегратора (при наличии соответствующего программного обеспечения).

Анализ градуировочных смесей и расчет значений градуировочных коэффициентов проводят не реже четырех раз в месяц.

6.5 Подготовка пробы

При анализе шипучих, игристых и шампанских вин проводят предварительное удаление двуокиси углерода. Пузырьки газа удаляют интенсивным перемешиванием или продуванием испытуемой пробы воздухом или вакуумированием с помощью водоструйного насоса.

Продукты с массовой концентрацией сахаров более 250 г/дм^3 допускается разбавлять дистиллированной водой в 1,5—2 раза; коэффициент разбавления фиксируют и учитывают при обработке результатов.

7 Проведение измерения

7.1 Проведение измерения при одновременном определении этанола, уксусной и пропионовой кислот

7.1.1 Газовый хроматограф включают в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и устанавливают следующие режимные параметры:

температура термостата . . . . . 160—170 °С
температура испарителя (инжектора) . . . . . 180 °С
температура детектора . . . . . 270 °С
расход воздуха . . . . . 180—250 $см^3$/мин
расход водорода . . . . . 30—40 $см^3$/мин
расход газа-носителя азота . . . . . 30—50 $см^3$/мин
объем вводимой пробы . . . . . 0,4—1,0 $мм^3$.

При объемной доле этанола в испытуемом продукте не более 14 % хроматографирование проводят в изотермическом режиме при температуре колонки 160—170 °С.

При объемной доле этанола в испытуемом продукте более 14 % рекомендуется все компоненты определять только в раздельном режиме хроматографирования по 7.2.

При соответствии метрологических характеристик измерения требованиям таблицы 2, допускается проведение одновременного определения этанола (с любой объемной долей), уксусной и пропионовой кислот.

7.1.2 Приготовление испытуемой пробы с внутренним стандартом (ацетонитрил)

В предварительно взвешенную герметически закрываемую стеклянную емкость вместимостью 5—50 $см^3$ пипеткой приливают фиксированный объем испытуемого продукта, закрывают емкость и взвешивают с точностью до 5 мг. Фиксированный объем продукта устанавливается в зависимости от вместимости стеклянной емкости и он должен составлять около 70 % вместимости используемой емкости. Затем в емкость пипеткой добавляют внутренний стандарт: при объемной доле этанола в продукте не более 14 % — 5 % по объему пробы; при объемной доле этанола более 14 % — 8 % по объему пробы; емкость закрывают и взвешивают с точностью до 5 мг. Объемную долю ацетонитрила $C_{об.ац}$, %, вычисляют по формуле

$$C_{об.ац} = \frac{M_{ац}}{V_{пр}\,0{,}786}, \qquad (7)$$

где $M_{ац}$ — масса добавленного ацетонитрила, г;
$V_{пр}$ — объем пробы, $см^3$;
0,786 — плотность ацетонитрила, г/$см^3$.

Массовую концентрацию ацетонитрила $C_{в.ац}$, г/$дм^3$, вычисляют по формуле

$$C_{в.ац} = \frac{M_{ац}}{V_{пр}}. \qquad (8)$$

7.1.3 Проведение измерения

В испаритель микрошприцем вводят испытуемый продукт объемом 0,4—1,0 $мм^3$, подготовленный по 7.1.2, и проводят измерение в соответствии с 7.1. Затем регистрируют пики с их временем выхода, соответствующим времени выхода компонентов градуировочной смеси, выявленных при градуировке хроматографа. Находят высоты и площади пиков выявленных компонентов по 6.4.5 (см. рисунок 1б).

7.1.4 Измерение повторяют по 7.1.3. Расхождение между результатами двух измерений не должно превышать для каждого компонента по площади пика — 2 %, по высоте пика — 3 %, по времени выхода — 4 %. В противном случае измерения повторяют.

7.2 Проведение измерения при раздельном определении этанола, уксусной и пропионовой кислот

7.2.1 Газовый хроматограф включают в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и устанавливают следующие режимные параметры:

7.2.1.1 При определении этанола:

температура термостата . . . . . 130—140 °С
температура испарителя (инжектора) . . . . . 180 °С

температура детектора. . . . . 270 °С
расход воздуха . . . . . 180—250 $см^3$/мин
расход водорода . . . . . 30—40 $см^3$/мин
расход газа-носителя азота . . . . . 30—50 $см^3$/мин.

7.2.1.2 При определении уксусной и пропионовой кислот температура термостата 160—180 °С; остальные режимные параметры по 7.2.1.1.

7.2.2 Определение этанола

7.2.2.1 Приготовление испытуемой пробы с внутренним стандартом

Приготовление испытуемой пробы с внутренним стандартом проводят по 7.1.2.

7.2.2.2 Проведение измерения

В испаритель микрошприцем вводят испытуемый продукт объемом 0,4—1,0 $мм^3$, подготовленный по 7.2.2.1, и проводят определение в соответствии с 7.2.1.1. Затем регистрируют пики с их временем выхода, соответствующим времени выхода ацетонитрила и этанола, выявленных при градуировке хроматографа. Находят значения времени выхода и площади пиков выявленных компонентов по 6.4.5 (см. рисунок 2б).

7.2.2.3 Измерение повторяют по 7.2.2.2. Расхождение между результатами двух измерений не должно превышать для этанола и ацетонитрила по площади пика — 2 %, по высоте пика — 3 %, по времени удерживания — 4 %. В противном случае измерения повторяют.

7.2.3 Определение уксусной и пропионовой кислот

7.2.3.1 Приготовление испытуемой пробы с внутренним стандартом

Приготовление испытуемой пробы с внутренним стандартом проводят по 7.1.2.

7.2.3.2 Проведение измерения

В испаритель микрошприцем вводят испытуемый продукт объемом 0,4—1,0 $мм^3$, подготовленный по 7.1.2, и проводят измерение в соответствии с 7.1.1. Затем регистрируют пики с их временем выхода, соответствующим времени выхода компонентов градуировочной смеси, выявленных при градуировке хроматографа. Находят значения времени выхода и площади пиков выявленных компонентов по 6.4.5 (см. рисунок 1б) значения хроматографических параметров этанола не определяются).

7.2.3.3 Повторяют измерение по 7.2.3.2. Расхождение между двумя параллельными результатами измерений не должно превышать для каждого компонента по площади пика 2 %, по высоте пика — 3 %, по времени выхода — 4 %. В противном случае измерения повторяют.

8 Обработка результатов измерений

8.1 Объемную долю этилового спирта C, % об., вычисляют по формуле

$$C = \frac{K_{эт}\, M_{ст}\, S\, 100}{S_{ст}\, V\, 0{,}786}, \qquad (9)$$

где $K_{эт}$ — относительный градуировочный коэффициент этанола (по 6.4.5);
$M_{ст}$ — масса навески внутреннего стандарта, г (по 7.1.2);
S — площадь пика этанола, $мм^2$;
$S_{ст}$ — площадь пика внутреннего стандарта, $мм^2$;
V — объем испытуемой пробы, взятой для анализа, $см^3$ (по 7.1.2);
0,786 — плотность ацетонитрила, $г/см^3$.

8.2 Массовую концентрацию пропионовой и уксусной кислот C_i, $г/дм^3$, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{K_i\, M_{ст}\, S_i}{S_{ст}\, V}, \qquad (10)$$

где K_i — относительный градуировочный коэффициент определяемого компонента (по 6.4.5);
$M_{ст}$ — масса навески внутреннего стандарта, г (по 7.1.2);
S_i — площадь пика определяемого компонента, $мм^2$;
$S_{ст}$ — площадь пика внутреннего стандарта, $мм^2$;
V — объем испытуемой пробы, взятой для анализа, $см^3$ (по 7.1.2).

В случае разбавления испытуемого продукта (по 6.5) значения C и C_i полученные по формулам (9) и (10), умножают на соответствующий коэффициент разбавления.

Расчеты значений определяемых компонентов выполняют ручным методом с помощью линейки и измерительной лупы или с помощью программ, заложенных в интегратор или компьютер.

8.3 За окончательный результат определения C (C_i) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений $C_а$ и $C_б$

$$C(C_i) = \frac{C_а + C_б}{2}. \qquad (11)$$

Расхождение между $C_а$ и $C_б$ — d'— не должно превышать норматива оперативного контроля характеристик погрешности — сходимости d в соответствии с таблицей 2. Значение d' вычисляют по формуле

$$d' = \frac{100\,|C_а - C_б|}{C} \le d. \qquad (12)$$

8.4 Результаты измерений представляют в виде:

$C \pm \Delta$ % об. (для этанола) и $C \pm \Delta$, г/дм^3 (для уксусной и пропионовой кислот), где Δ — абсолютная погрешность измерения массовой концентрации или объемной доли ($\Delta = 0{,}01\delta$). Результат измерения округляют до той же значащей цифры, что и абсолютную погрешность измерения.

9 Контроль погрешности результатов выполняемых измерений

9.1 Оперативный контроль сходимости

Контроль результатов измерений содержаний каждого из анализируемых компонентов проводят постоянно по расхождению между результатами параллельных определений по 8.3 (формула 12), которое для каждого из анализируемых компонентов не должно превышать норматива сходимости d, указанного в таблице 2.

Таблица 2 — Нормативы оперативного контроля сходимости и воспроизводимости результатов измерений

Вариант определения	Наименование определяемого компонента	Диапазон измерения массовой концентрации или объемной доли определяемого компонента		Границы относительной погрешности измерений $\pm\,\delta$, % при $P = 0{,}95$	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % при $P = 0{,}95$		
		объемная доля, %	г/дм^3		Сходимость, d ($n = 2$), не более	Воспроизводимость, D ($m = 2$), не более	Погрешность, не более
Совместный	Этанол	5—14	—	16	8	20	16
Раздельный		5—25	—	6	5	12	6
Совместный	Уксусная кислота	—	0,03—3,0	20	20	28	20
Раздельный		—	0,03—3,0	15	14	20	15
Совместный	Пропионовая кислота	—	0,03—3,0	20	20	28	20
Раздельный		—	0,03—3,0	15	14	20	15

При превышении норматива сходимости определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. Затем измерения повторяют.

9.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль внутрилабораторной воспроизводимости результатов измерений проводят с использованием испытуемых проб путем сравнения результата контрольной процедуры $D_к$ с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D'.

9.2.1 Заново отобранную по ГОСТ Р 51144 пробу продукта делят на две равные части и анализируют разными операторами в разные дни в точном соответствии с разделом 7, получая два результата при максимальном варьировании условий проведения анализа (мерной посуды, партии реактивов и т. д.).

Расхождение $D_к$ между двумя полученными результатами измерений одной и той же пробы в условиях воспроизводимости в разные дни $C_в$ и $C_г$ не должно превышать норматив воспроизводимости D':

$$D_к = \frac{|C_в - C_г|}{C_{ср}} \le D', \qquad (13)$$

где $D' = 0{,}01D$. Значение D для каждого из анализируемых компонентов в испытуемой пробе приведено в таблице 2;

$C_{ср}$ — среднеарифметическое значение результатов $C_в$ и $C_г$.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. Затем определение повторяют.

9.3 Оперативный контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности измерений осуществляется методом добавок с использованием испытуемых проб.

Испытуемую пробу делят на две части: первую анализируют в соответствии с 7.1—7.2 и получают результат анализа исходной испытуемой пробы (без добавки) X, вторую часть анализируют с добавкой — X'.

Значение добавки X' должно составлять 50—150 % содержания компонента в пробе, но она должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа пробы с добавкой — X_d не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого компонента с учетом границ погрешности измерений (см. таблицу 2).

Испытуемую пробу с добавкой анализируют в соответствии с 7.1—7.2, получая результат анализа испытуемой пробы с добавкой — X_d.

Оперативный контроль погрешности измерений заключается в сравнении результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой X_d пробы без добавки — X и величиной добавки X', с нормативом оперативного контроля погрешности K_d.

$$K_к = |X_d - X - X'| \le K_d . \qquad (14)$$

Норматив оперативного контроля погрешности измерений рассчитывают по формулам:

$$K_d = 0{,}84\sqrt{(\Delta x_d)^2 + (\Delta x)^2} \qquad (15)$$

при проведении внутрилабораторного контроля при $P = 0{,}95$

и

$$K_d = \sqrt{(\Delta x_d)^2 + (\Delta x)^2} \qquad (16)$$

при проведении межлабораторного контроля при $P = 0{,}95$,

где Δx, Δx_d (г/дм^3 или % об.) значения характеристик абсолютной погрешности измерений, соответствующие содержанию анализируемого компонента в пробе без добавки и в пробе с добавкой, соответственно $\Delta x = 0{,}01\delta X$; $\Delta x_d = 0{,}01\delta X_d$.

При смене партий реактивов проведение оперативного контроля погрешности измерений обязательно.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерений определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. Затем определение повторяют.

10 Требования к точности результатов измерений

При одновременном определении анализируемых компонентов границы относительной погрешности измерений (δ) содержания этанола в винах и виноматериалах ±16 % при $P = 0,95$; границы относительной погрешности измерений (δ) содержания уксусной и пропионовой кислот в винах и виноматериалах ±20 % при $P = 0,95$.

При раздельном определении анализируемых компонентов границы относительной погрешности измерений содержания этанола ±6 % при $P = 0,95$, а уксусной и пропионовой кислот ±15 % при $P = 0,95$.

11 Требования к квалификации персонала

11.1 Квалификация обслуживающего персонала должна быть не ниже лаборанта или слесаря КИПа шестого разряда.

11.2 К работе с хроматографом допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографов.

12 Требования техники безопасности

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

12.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005.

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

12.4 Освещенность в помещении, где установлен хроматограф, должна быть не менее 300 лк.

12.5 При выполнении измерений с помощью хроматографа необходимо соблюдать «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей» [2] и требования ГОСТ 12.1.019. Хроматограф должен быть установлен на лабораторном столе с деревянным или пластмассовым покрытием и надежно заземлен. Техническое обслуживание производить только при выключенном электропитании.

12.6 Запрещается работать с негерметичными газовыми линиями хроматографа. При работе со сжатыми газами следует соблюдать правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [3].

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-06-1092—83 Ацетонитрил. Технические условия
[2] Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок. — М. Энергоатомиздат, 1986
[3] Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением ПБ 10-115—96, утвержденные Постановлением Госгортехнадзора России, от 18 апреля 1995 г. № 20

УДК 663.2.001.4:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9108

Ключевые слова: вина и виноматериалы, этанол, уксусная, пропионовая кислоты, газохроматографический метод, проведение определения, обработка результатов, метрологические характеристики, требования безопасности

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *О.В. Арсеевой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 22.11.2001. Подписано в печать 18.12.2001. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,25.
Тираж 879 экз. С 3208. Зак. 1147.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru