

Изменение № 1 ГОСТ Р 51762—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.09.2004 № 15-ст

Дата введения 2005—03—01

Содержание. Пункты 4.6, 4.7 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».

Раздел 1. Последний абзац исключить.

Раздел 2. Исключить ссылку:

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

дополнить ссылками:

«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—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

ГОСТ Р 51698—2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».

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 4.2. Исключить абзацы:

«Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227»;

дополнить абзацами (после второго):

(Продолжение см. с. 34)

«Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 25—200 мм³, номер по Госреестру средств измерений № 19847-00.

Микродозатор одноканальный «САРР» с переменным объемом 0,5—10 мм³, номер по Госреестру средств измерений № 19847-00».

Подпункт 4.3.3 изложить в новой редакции; подпункты 4.3.3.3.4, 4.3.3.3.4.1, 4.3.3.3.4.2, 4.3.3.4.4, 4.3.3.4.4.1, 4.3.3.4.4.2 исключить:

«4.3.3 Приготовление градуировочных смесей

4.3.3.1 Прибор градуируют по искусственным смесям методом абсолютной градуировки.

4.3.3.2 При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водке их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % на этиловом ректифицированном спирте или на водно-спиртовом растворе этилового ректифицированного спирта объемной долей 40 %, используемых в качестве растворителя.

4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок на содержание летучих кислот

Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: уксусную, пропионовую, изомасляную, масляную, изовалериановую, валериановую кислоты.

4.3.3.3.1 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,001 %

4.3.3.3.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и микродозатором вносят по 0,01 см³ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

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

4.3.3.3.1.3 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и микродозатором вносят по 0,01 см³ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества.

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

(Продолжение см. с. 35)

4.3.3.3.2 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.3.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и колбой вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей летучих кислот объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.3.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок для определения содержания фурфурола

4.3.3.4.1 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфурола 0,001 %

4.3.3.4.1.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и микродозатором вносят 0,01 см³ фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.1.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,01 см³ фурфурола. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

(Продолжение см. с. 36)

4.3.3.4.2 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфуrolа 0,0005 %

4.3.3.4.2.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и колбой вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси объемной долей фурфуrolа 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.2.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и колбой вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси объемной долей фурфуrolа 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

4.3.3.4.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей фурфуrolа 0,0001 %

4.3.3.4.3.1 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей фурфуrolа 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.2.

4.3.3.4.3.2 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей фурфуrolа 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.4.1.2. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.1.4.

Подпункт 4.4.2. Формула (1). Экспликацию дополнить словами: «10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм³».

Подпункт 4.4.3. Четвертый абзац дополнить словами: «Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума не превышает значение 2:1»;

последний абзац изложить в новой редакции:

«Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—1».

Подпункт 4.5.1. Второй абзац изложить в новой редакции:

«Диапазоны измеряемых массовых концентраций летучих кислот и фурфуrolа, показатели повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости и границы относительной погрешности метода приведены в таблице 1»;

(Продолжение см. с. 37)

таблицу 1 изложить в новой редакции:

Т а б л и ц а 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций	Показатель повторяемости (ОСКО [*] повторяемости) $\sigma_{\text{в}}$, %	Предел повторяемости r_i , % ($P=0,95$, $n=2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО [*] воспроизводимости) $\sigma_{\text{в}}$, %	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % ($P=0,95$)
Летучие кислоты:					
уксусная, мг/дм ³	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
пропионовая, мг/дм ³	Св. 10 * 1000 *	4	12	6	12
изомасляная, мг/дм ³	То же	То же	То же	То же	То же
масляная, мг/дм ³	»	»	»	»	»
изовалериановая, мг/дм ³	»	»	»	»	»
валериановая, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Фурфурол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
* ОСКО — относительное среднее квадратическое отклонение.					

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, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости по формуле

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (1a)$$

где 2 — число параллельных определений;

C_{i1} , C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i -го вещества в анализируемой пробе, мг/дм³;

r_i — значение предела повторяемости (таблица 1) i -го вещества, %;

100 — множитель для пересчета в проценты.

(Продолжение см. с. 38)

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

Подпункт 4.5.2. Третий, четвертый абзацы исключить.

Пункт 4.5 дополнить подпунктом — 4.5.3:

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

C_{icp} , мг/дм³, $P = 0,95$, $\pm \delta$,

где C_{icp} — среднесарифметическое n результатов измерений массовой концентрации i -го вещества, признанных приемлемыми, мг/дм³;

$\pm \delta$ — границы относительной погрешности, % (таблица 1).

В случае, если содержание компонента ниже [при выполнении условия: отношение сигнала (высоты пика) к уровню шума, превышающему значение 2:1] или выше границ диапазона измеряемых массовых концентраций, предусмотренных настоящим стандартом (таблица 1), результаты представляют в виде $C_{icp} < 0,5$ мг/дм³ или $C_{icp} > 1000$ мг/дм³ для i -го вещества».

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 анализа, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$:

$$|C_{icp1} - C_{icp2}| \leq CD_{0,95}, \quad (3)$$

где C_{icp1} , C_{icp2} — средние значения массовой концентрации i -го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм³;

$CD_{0,95}$ — значение критической разности для массовой концентрации i -го вещества, мг/дм³, вычисляют по формуле

(Продолжение см. с. 39)

$$CD_{t0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{кр1,2} \sqrt{\sigma_{Ri}^2 + \sigma_{\bar{n}}^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (3a)$$

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 массовой концентрации;

σ_{Ri} , $\sigma_{\bar{n}}$ — показатели воспроизводимости и повторяемости (таблица 1) для i -го вещества;

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

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметические значения массовой концентрации i -го вещества, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм³;

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{сп1} + C_{сп2}}{2}. \quad (3б)$$

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 (пример построения их приведен в ГОСТ Р 51698, приложение В).

В связи с единичными случаями присутствия в образцах водки или этилового спирта летучих кислот и фурфурола построение карты Шухарта проводят по результатам определений массовой концентрации 2-пропанола или объемной доли метилового спирта в готовой продукции по 4.7 ГОСТ Р 51698.

При неудовлетворительных результатах контроля: превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения — выясняют и устраняют причины этих отклонений.

(Продолжение см. с. 40)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51762—2001)

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

Приложение А. Позицию [6] изложить в новой редакции:

«[6] 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 промышленности Госгортехнадзора России», 2003 г.».

(ИУС № 12 2004 г.)