

Изменение № 1 ГОСТ Р 51786—2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24.09.2004 № 16-ст

Дата введения 2005—03—01

Раздел 1. Первый абзац после слов «этилового эфира,» дополнить словами: «сложных эфиров (изобутилацетата, этилбутирата);»

второй абзац после слов «метилового спирта» дополнить словом: «(метанолом);»

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 4.1 изложить в новой редакции:

«4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей в образце водки или спирта и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа 45 мин».

Пункт 4.2 дополнить абзацами (после третьего):

«Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-100 по ГОСТ 29169»;

исключить абзацы:

(Продолжение см. с. 42)

«Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 3-1-1-0,5 по ГОСТ 29227»;

после абзаца «Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169» дополнить абзацами:

«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»;

после абзаца «Диэтилфталат [15]» дополнить абзацами:

«Изобутилацетат (изобутиловый эфир уксусной кислоты) [16].

Этилбутират (этиловый эфир масляной кислоты) [17]»;

последний абзац после слов «Допускается применение» дополнить словом: «других».

Подпункт 4.3.3.2. Второй абзац после слова «2-пропанол» дополнить словом: «изобутилацетат,»; после слова «1-пропанол» дополнить словом: «этилбутират,».

Подпункты 4.3.3.3—4.3.3.7 изложить в новой редакции (подпункт 4.3.3.8 исключить):

«4.3.3.3 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,001%

4.3.3.3.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с шлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и микродозатором вносят 0,1 см³ метанола и по 0,01 см³ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см³ вносят 7,8 см³ раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм³, приготовленного по ГОСТ 4212 на водно-спиртовом растворе объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 %.

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

4.3.3.3.3 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с шлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректифицированного спирта и микродозатором вносят 0,1 см³ метанола и по 0,01 см³ каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждого вещества. Затем в эту же колбу пипеткой вместимостью 10 см³ вносят 7,8 см³ раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм³, приготовленного по ГОСТ 4212 на этиловом ректифицированном спирте.

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

(Продолжение см. с. 43)

4.3.3.4 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0005 %

4.3.3.4.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного 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. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.4.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректификованного спирта и колбой вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.5 Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0,0001 %

4.3.3.5.1 Градуировочная смесь для анализа водок

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректификованного спирта 40 % и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.1. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.2.

4.3.3.5.2 Градуировочная смесь для анализа спирта

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ наливают 250 см³ этилового ректификованного спирта и пипеткой вместимостью 100 см³ вносят 100 см³ градуировочной смеси объемной долей веществ 0,001 %, приготовленной по 4.3.3.3.3. Далее повторяют операции по 4.3.3.3.4.

4.3.3.6 Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре окружающего воздуха 20 °С в вытяжном шкафу.

4.3.3.7 Градуировочную смесь хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения — 6 мес.

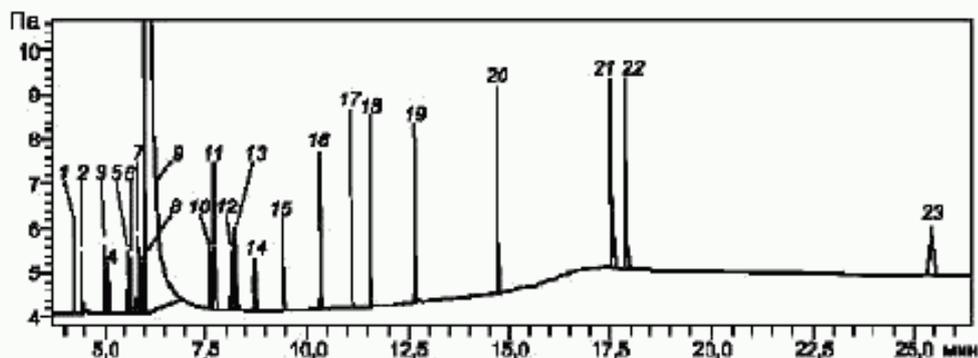
Подпункт 4.4.1 после слов «начальная температура термостата» дополнить словом: «колонок»;

после слов «скорость нагрева» дополнить словами: «термостата колонок»;

для параметра «коэффициент деления потока» заменить значение: 40:1 на 30:1;

(Продолжение см. с. 44)

рисунок 1 и подрисуночную подпись изложить в новой редакции (кроме наименования):



1 — этиловый эфир; 2 — уксусный альдегид; 3 — ацетон; 4 — метилацетат; 5 — этилацетат; 6 — метанол; 7 — 2-бутанон; 8 — 2-пропанол; 9 — этанол; 10 — изобутилацетат; 11 — 2-бутанол; 12 — 1-пропанол; 13 — этилбутират; 14 — кротоновый альдегид; 15 — изобутиловый спирт; 16 — 1-бутанол; 17 — изоамиловый спирт; 18 — 1-пентанол; 19 — 1-гексанол; 20 — бензальдегид; 21 — бензиловый спирт; 22 — 2-фенилэтанол; 23 — диэтилфталат».

Подпункт 4.4.2. Формула (1). Эспликацию дополнить абзацем:

«10000 — множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм³».

Подпункт 4.4.3. Третий 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 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:

(Продолжение см. с. 45)

Таблица 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) $\sigma_{гг}$, $\sigma_{пр}$ %	Предел повторяемости r , $r_г$, % ($P=0,95$, $n=2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) $\sigma_{вв}$, $\sigma_{жв}$ %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, % ($P=0,95$)
Сивушное масло:	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
2-пропанол, мг/дм ³	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
1-пропанол, мг/дм ³	То же	То же	То же	То же	То же
2-бутанол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
1-бутанол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
1-гексанол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
1-пентанол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
изобутиловый спирт, мг/дм ³	»	»	»	»	»
изоамиловый спирт, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Сложные эфиры:					
метилацетат, мг/дм ³	»	»	»	»	»
этилацетат, мг/дм ³	»	»	»	»	»
изобутилацетат, мг/дм ³	»	»	»	»	»
этилбутират, мг/дм ³	»	»	»	»	»

(Продолжение см. с. 46)

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) $\sigma_{\text{р}}$, %	Предел повторяемости r, r_p , % ($P=0,95, n=2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) $\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{в}}$, %	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % ($P=0,95$)
Этиловый эфир, мг/дм ³	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 * 1000 *	5 4	15 10	7 5	15 10
Уксусный альдегид, мг/дм ³	То же	То же	То же	То же	То же
Кроноальдегид, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Ароматический альдегид: (бензальдегид), мг/дм ³	»	»	»	»	»
Ароматические спирты: бензиловый спирт, мг/дм ³	»	»	»	»	»
2-фенилэтанол, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Кетоны: ацетон, мг/дм ³	»	»	»	»	»
2-бутанон, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Диэтилфталат, мг/дм ³	»	»	»	»	»
Метиловый спирт, 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.					

(Продолжение см. с. 47)

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 (1а):

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

где 2 — количество параллельных определений;

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

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

r_p , r — значения предела повторяемости i -го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

100 — множитель для пересчета в проценты.

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. Заменить слово: «этилацетата)» на «этилацетата, изобутилацетата, этилбутирата)»;

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, $P = 0,95, \pm \delta$;

X_{cp} , объемная доля, %, $P = 0,95, \pm \delta$,

где C_{icp} — среднеарифметическое n результатов измерений массовой концентрации i -го вещества (кроме метилового спирта), признанных приемлемыми, мг/дм³;

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

$\pm \delta$ — границы относительной погрешности, %, определяют по таблице 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 измерений, установленных таблицей 1, результаты представляют в виде $C_{icp} < 0,5$ мг/дм³ или $C_{icp} > 1000$ мг/дм³ — для массовой концентрации i -го компонента и $X_{cp} < 0,0001$ % или $X_{cp} > 0,1$ % — для объемной доли метилового спирта».

(Продолжение см. с. 48)

Пункт 4.6, подпункт 4.6.1 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 4.6.2, 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 анализа, полученных при сравнительных 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 $CD_{i0,95}$ или $CD_{0,95}$ по формуле (3):

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

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;

X_{cp1} , X_{cp2} — средние значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %;

$CD_{i0,95}$ и $CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i -го вещества, мг/дм³, и объемной доли метилового спирта, %, вычисляют по формуле (3а):

$$CD_{i0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{icp1,2} \sqrt{\sigma_{Ri}^2 - \sigma_{ri}^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)} \quad \text{и}$$
$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}, \quad (3a)$$

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 или объемной доле;

σ_{Ri} , σ_R — показатели воспроизводимости i -го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

(Продолжение см. с. 49)

σ_n, σ_r — показатели повторяемости i -го вещества и метилового спирта определяют по таблице 1, %;

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

$C_{icp1,2}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации i -го вещества, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм³, вычисляют по формуле (36);

$X_{ср1,2}$ — среднеарифметическое значение объемной доли метилового спирта, полученное в первой и второй лабораториях, %, вычисляют по формуле (36):

$$C_{icp1,2} = \frac{C_{icp1} + C_{icp2}}{2} \quad \text{и} \quad X_{ср1,2} = \frac{X_{ср1} + X_{ср2}}{2}. \quad (36)$$

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 в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют в соответствии с требованиями 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). При неудовлетворительных результатах контроля: например превышение предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют и устраняют причины этих отклонений.

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

Пункт 4.8 изложить в новой редакции:

«4.8 Оценка результатов измерений

Присутствие в анализируемых образцах спирта таких веществ как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанон, изобутилацетат, 2-бутанол, этилбутират, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бен-

(Продолжение см. с. 50)

зальдегид, 2-фенилэтанол (смотри хроматограмму на рисунке 1) или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как не пищевой или пищевой, полученный с нарушением технологических режимов производства спирта и непригодный для производства ликероводочной продукции. Наличие вышеуказанных веществ в анализируемых образцах водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для ее производства или с нарушением технологии ликероводочного производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок.

При разногласиях в оценке результатов идентификации микропримесей или обнаружении пиков неизвестных веществ, не характерных для этилового спирта (из пищевого сырья) и не определяемых настоящим методом, идентификацию проводят методом хромато-масс-спектрометрии по [18].»

Раздел 5. Заменить ссылку: [16] на [19].

Приложение А. Библиография. Позицию [16] изложить в новой редакции:

«[16] ТУ 6—09—701—84 Изобутилацетат»;

дополнить позициями — [17] — [19]:

«[17] ТУ 6—09—18—29—86 Этилбутират

[18] М 10—26243—03 Идентификация летучих органических примесей в продуктах и полупродуктах спиртового и ликероводочного производства методом хромато-масс-спектрометрии.

Утверждена Департаментом пищевой перерабатывающей промышленности и детского питания Минсельхоза России 23.06.2003 г.

[19] 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.».

Библиографические данные дополнить кодом ОКС: 71.080.60; ключевые слова изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 51)

(Продолжение изменения № 1 к ГОСТ Р 51786—2001)

«Ключевые слова: этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метиловый спирт (метанол), 2-бутанон, 2-пропанол, этиловый спирт из пищевого сырья, изобутилацетат, 2-бутанол, 1-пропанол, этилбутират, кротоновый альдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, диэтилфталат, градуировочная смесь, хроматограмма анализа, газохроматографический метод, хромато-масс-спектрометрический метод».

(ИУС № 12 2004 г.)