

ПЛАН

**межлабораторных испытаний по оцениванию рабочих характеристик
методики (метода) измерений (включая показатели точности измерений)
«МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В
ПРОДУКЦИИ СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ.
Методика измерений методом
газовой хроматографии»**

Минск, 2023

Содержание

Вводная часть	3
1 Измерительная задача.....	3
2 Нормативные ссылки	4
3 Метод измерений.....	4
4 План экспериментальных исследований	4
5 Процедуры и этапы оценивания рабочих характеристик методики.....	6
Библиография	10
Приложение А (обязательное) Акты отбора образцов стандартных и калибровочного растворов	11
Приложение Б (обязательное) Акты отбора образцов алкогольной продукции	12
Приложение В (справочное) Примеры хроматограмм стандартных растворов, калибровочного раствора и образцов алкогольной продукции	13

Вводная часть

Настоящий план разработан в соответствии с Постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь № 44 от 23 апреля 2021 г. «Об утверждении Правил разработки и применения методик (методов) измерений» и распространяется на межлабораторные испытания (далее МЛИ) по оцениванию рабочих характеристик методики (метода) измерений (включая показатели точности измерений) методики измерений методом газовой хроматографии «Массовая концентрация метилового спирта в продукции спиртосодержащей» (далее – методика) [1].

1 Измерительная задача

1.1 Цель исследований – установление рабочих характеристик методики измерений «Массовая концентрация метилового спирта в продукции спиртосодержащей» [1] методом газовой хроматографии для водно-этанольных растворов.

1.2 Измерительная задача: измерение массовых концентраций метилового спирта в диапазоне от 20,0 до 14000 мг/л безводного этилового спирта (далее – безводного спирта) в продукции спиртосодержащей (далее – образцах) методом газовой хроматографии. Перечень продукции спиртосодержащей представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень продукции спиртосодержащей по ТР ЕАЭС 047/2018

Вид продукции	Категория
Спиртные напитки	Водки
	Ликероводочные изделия (аперитив, коктейль, бальзам, ликер (крепкий, десертный, эмульсионный, яичный, крем), наливка, настойка (горькая, полусладкая, сладкая, напиток десертный))
	Джин
	Виски
	Ром
	Текила
	Саке
	Спиртной напиток из зернового сырья
Винодельческая продукция	Бренди
	Виноградная водка (граппа)
	Фруктовая водка
	Крепкий напиток из дистиллята (яблочного, винного)
Дистилляты	
Этиловый спирт	

1.3 Измерение массовых концентраций метилового спирта в водно-этанольных растворах, согласно методике, включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость отношения площади хроматографического пика метилового спирта к площади хроматографического пика этилового спирта от отношения массовой концентрации метилового спирта (в мг/л безводного спирта) к массовой концентрации этилового спирта (в мг/л безводного спирта) в растворе;
- подготовка проб к измерениям;

– хроматографирование на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Выполнение измерений и условия измерений устанавливаются в соответствии с методикой измерений [1].

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА):

ТР ЕАЭС 047/2018 О безопасности алкогольной продукции;

СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода определений;

СТБ ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода определений;

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

СТБ ГОСТ Р 51698-2001 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.

Примечание – При пользовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных ТНПА на официальном сайте Национального фонда ТНПА в глобальной компьютерной сети Интернет. Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящей методикой измерений следует руководствоваться действующими взамен ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Метод измерений

Измерения массовой концентрации метилового спирта в водно-этанольных растворах и спиртосодержащей продукции выполняют методом газовой хроматографии.

Принцип метода определения метилового спирта в водно-этанольных растворах и спиртосодержащей продукции основан на количественном анализе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием: идентификации метилового спирта по времени удерживания и количественном определении методом внутреннего стандарта. Выполнение измерений и условия измерений устанавливаются в соответствии с методикой измерений [1].

4 План экспериментальных исследований

4.1. Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ (далее ЛАИ) выполняет подготовку и отбор испытуемых образцов в присутствии комиссии с дальнейшим оформлением Акта отбора проб (приложения А, Б).

4.2. ЛАИ направляет участникам МЛИ измерений комплект образцов для выполнения хроматографических измерений, состоящий из

- семи водно-этанольных стандартных растворов (с объемной долей этанола 40 %): СР-А, СР-В, СР-С, СР-Д, СР-1, СР-2, СР-3 (рисунок 1);
- одного водно-этанольного калибровочного раствора КР-С (с объемной долей этанола 40 %) (рисунок 1);



Рисунок 1 – Внешний вид стандартных и калибровочного растворов

- семи образцов алкогольной продукции (с объемными долями этанола от 40 до 70 %): водки, рома, джина, текилы, спиртного напитка из зернового сырья, граппы, напитка крепкого «70» (рисунок 2)



Рисунок 2 – Внешний вид образцов алкогольной продукции

Все образцы помещены в стандартные микровиалы объемом 2 мл, герметично запечатанные под кримпер, готовые для прямого использования в автоматическом дозаторе жидких проб газового хроматографа.

Массовые концентрации и объемные доли метилового спирта в стандартных и калибровочном растворах представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Массовые концентрации и объемные доли метилового спирта в стандартных и калибровочном растворах

Образец	Массовая концентрация метилового спирта, мг/л безводного спирта	Объемная доля метилового спирта, % об. в пересчете на безводный спирт
CP-A	12000 – 14000	1,52 – 1,77
CP-B	4000 – 6000	0,51 – 0,76
CP-C	800 – 1200	0,10 – 0,15
CP-D	400 – 600	0,051 – 0,076
CP-1	180 – 220	0,023 – 0,028
CP-2	80 – 120	0,010 – 0,025
CP-3	20 – 30	0,0025 – 0,0038
KP-C	800 – 1200	0,10 – 0,15

4.3 ЛАИ доставляет комплекты испытуемых образцов всем участникам МЛИ в сумке-термостате.

4.4. Каждый участник МЛИ выполняет трехкратные газохроматографические измерения каждого из 15 полученных образцов в условиях анализа в соответствии с п.п. 4.4.1. СТБ ГОСТ Р 51698. Примеры хроматограмм данных образцов представлены на рисунках В.1 – В.15 в приложении В.

4.5. Электронные файлы измеренных хроматограмм всех 15 образцов высылают по электронной почте на адрес sytova@inp.bsu.by.

4.6. Обработка полученных исходных экспериментальных данных и подготовка отчета будет выполнена комиссией, состоящей из уполномоченных представителей БГУ, НИИ ЯП БГУ и БелГИМ.

Примечание – Прогнозное время на выполнение трехкратных хроматографических измерений 15 образцов в лаборатории в автоматическом режиме в предположении, что между двумя последовательными записями хроматограмм уходит ориентировочно 0,5 часа, составит $0,5 \times 3 \times 15 = 22,5$ часов. Эти измерения могут быть выполнены в автоматическом режиме, например, в ночное время. Прогнозное суммарное требуемое рабочее время лаборанта для установки микровials с испытуемыми образцами в автосэмплер не превышает 10 минут рабочего времени.

5 Процедуры и этапы оценивания рабочих характеристик методики

В ходе межлабораторных испытаний методики измерений устанавливаются показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) оцениваются в соответствии с п. 7 СТБ ИСО 5725-2.

В качестве образцов для исследования методики измерений используются – градуировочные растворы с различными массовыми концентрациями метилового спирта для установления градуировочной характеристики;

– стандартные растворы для установления показателей прецизионности и правильности методики [1];

– образцы водки, рома, джина, текилы, спиртного напитка из зернового сырья и граппы для установления показателей прецизионности методики [1].

Статистические данные получают по результатам измерений стандартных водно-этанольных растворов с известной массовой концентрацией метилового спирта, приготовленные в соответствии с п. 8 методики измерений [1].

При проведении межлабораторных исследований в p лабораториях для каждого уровня стандартных растворов ($k = 6$) и образцов алкогольных

напитков в условиях воспроизводимости проводят 1 определение. Каждое определение включает минимум 3 единичных результата испытаний ($n_l \geq 3$), полученных в условиях повторяемости.

Средние значения ячеек $\bar{C}_l(k)$, мг/л безводного спирта, вычисляют по формуле

$$\bar{C}_l(k) = \frac{1}{n_l(k)} \sum_{j=1}^{n_l} C_{jl}(k), \quad (1)$$

где $C_{jl}(k)$ – результат j -го параллельного измерения массовой концентрации метилового спирта на k -ом уровне, полученное в l -ой лаборатории, мг/л безводного спирта;

n_l – количество повторных измерений k -го стандартного раствора в условиях повторяемости, $n_l \geq 3$.

Стандартные отклонения $S_l(k)$, мг/л безводного спирта, рассчитывают в соответствии с п. 7.2.10 СТБ ИСО 5725-2 по формуле

$$S_l(k) = \sqrt{\frac{1}{n_l(k)-1} \cdot \sum_{j=1}^{n_l(k)} C_{jl}(k) - \bar{C}_l(k)}, \quad (2)$$

Наличие выбросов среди совокупности стандартных отклонений на каждом уровне проверяют по критерию Кохрена (п. 7.3.3 СТБ ИСО 5725-2)

Результаты (средние арифметические, в пределах каждого уровня), подвергались проверке на наличие выбросов с применением критерия Граббса (п. 7.3.4 СТБ ИСО 5725-2).

Для каждого k -го уровня вычисляют дисперсию повторяемости S_r^2 , межлабораторную дисперсию S_L^2 и дисперсию воспроизводимости S_R^2 по формулам

$$S_r^2(k) = \frac{\sum_{l=1}^p (n_l(k)-1) S_l^2(k)}{\sum_{l=1}^p (n_l(k)-1)}, \quad (3)$$

$$S_L^2(k) = \frac{S_d^2(k) - S_r^2(k)}{\bar{n}(k)}, \quad (4)$$

где

$$\bar{n}(k) = \frac{1}{p-1} \left(\sum_{l=1}^p n_l(k) - \frac{\sum_{l=1}^p n_l^2(k)}{\sum_{l=1}^p n_l(k)} \right), \quad (5)$$

$$S_d^2(k) = \frac{1}{p-1} \sum_{l=1}^p n_l(k) \cdot \left(\bar{C}_l(k) - \bar{\bar{C}}(k) \right)^2, \quad (6)$$

$$\bar{\bar{C}}(k) = \frac{1}{p} \sum_{l=1}^p \bar{C}_l(k),$$

где p – количество лабораторий, участвующих в межлабораторных испытаниях методики, $p \geq 15$.

$$S_R^2(k) = S_r^2(k) + S_L^2(k). \quad (7)$$

По полученным значениям дисперсий рассчитывают стандартные отклонения повторяемости $S_r(k)$ и воспроизводимости $S_R(k)$ как корень квадратный из соответствующих дисперсий повторяемости и воспроизводимости.

Для установления стандартного отклонения повторяемости и воспроизводимости в диапазоне измерений необходимо построить функциональную зависимость $S_r(k)$ и $S_R(k)$ от измеряемой концентрации летучих микропримесей. Если такая зависимость с высокой степенью корреляции установлена, то показатели точности $S_r(k)$ и $S_R(k)$ для всего диапазона будут представлены этой функциональной зависимостью.

Если функциональная зависимость не будет установлена, то необходимо интервал измерений разбить на подинтервалы по критерию Фишера, в пределах которых СКО повторяемости и воспроизводимости существенно не меняются. Для каждого подинтервала устанавливают $S_r(k)$ и $S_R(k)$ как максимальное значение попавших в интервал $S_r(k)$ и $S_R(k)$.

Пределы повторяемости (r) и воспроизводимости (R) рассчитывают в соответствии с п. 4.1 СТБ ИСО 5725-6.

Оценка смещения осуществляется согласно п. 4.7.2 СТБ ИСО 5725-4.

При оценке правильности используют результаты, полученные при оценке повторяемости и воспроизводимости.

Оценка смещения метода $\hat{\delta}$ рассчитывается по следующей формуле

$$\hat{\delta}(k) = \bar{\bar{C}}(k) - \mu(k), \quad (8)$$

где $\mu(k)$ – принятое эталонное значение массовой концентрации метилового спирта в k -ом стандартном растворе, мг/л безводного спирта;

$\bar{\bar{C}}(k)$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации метилового спирта в k -ом стандартном растворе, полученное разными участниками, мг/л безводного спирта.

Оценка смещения $\hat{\delta}$ может иметь как отрицательное, так и положительное значение.

Смещение метода считается незначимым при уровне значимости $\alpha = 5\%$, если в доверительный интервал $\hat{\delta}(k) - A(k) \cdot S_R(k) \leq \delta \leq \hat{\delta}(k) + A(k) \cdot S_R(k)$ попадает нулевое значение.

Значение коэффициента A рассчитывают по формуле

$$A(k) = 1,96 \sqrt{\frac{n(k)(\gamma^2(k) - 1) + 1}{\gamma^2(k)pn(k)}}, \quad (9)$$

где

$$\gamma(k) = \frac{S_R^2(k)}{S_r^2(k)}. \quad (10)$$

Оценку расширенной неопределенности измерений получают, используя полученные показатели точности и прецизионности (п. 10.1, 10.3) в соответствии с требованиями, описанными в техническом отчете №1/2007 «Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности» [2] и руководстве ЕВРАХИМ/СИТАК [3].

Библиография

[1] Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. «Массовая концентрация метилового спирта, в продукции спиртосодержащей. Методика измерений методом газовой хроматографии» Методика (метод) измерений (включая показатели точности измерений) / разработ.: НИИ ЯП БГУ, БГУ, БГТУ. – Минск, 2022. – 25 с.

[2] Технический отчет № 1/2007. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности (на англ. языке). – EUROLAB, 2007. – 62 с.

[3] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Сими́на; под ред. Л. А. Конопелько. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

Приложение А (обязательное)

Акты отбора образцов стандартных и калибровочного растворов



УТВЕРЖДАЮ
Директор НИИ ЯП БГУ
С.А.Максименко
2018 г.

АКТ № 2
отбора образцов продукции
от «16» 2018 г.

Место отбора: НИИ ЯП БГУ, лаборатория аналитических исследований, ул. Курчатова, к.709, г. Минск.

Образцы отобраны комиссией в составе:

1. Сытова Светлана Николаевна - зав. лабораторией НИИ ЯП БГУ,
2. Черепица Сергей Вячеславович - вед. научный сотрудник НИИ ЯП БГУ,
3. Ветохин Сергей Сергеевич - зав. кафедрой физико-химических методов сертификации продукции БГТУ,
4. Заяц Наталья Ивановна - доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции БГТУ,
5. Корбан Антон Леонидович - стажер мл. научного сотрудника НИИ ЯП БГУ,
6. Соболенко Лидия Николаевна - стажер мл. научного сотрудника НИИ ЯП БГУ.

Наименование продукции.

Водно-этанольные смеси с объемным содержанием этанола 40% (v/v) с внесенными гравиметрическим методом (весовым) следующих летучих компонентов: ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт пентиловый (1-пентанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропанол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол) для измерения хроматограмм на газовом хроматографе по СТБ ГОСТ Р 51698, ГОСТ 33408.

Характеристики отобранных образцов представлены в Таблице 1.

№ п/п	Наименование образца	Дата изготовления, срок годности	Размер партии	Количество отобранных образцов для измерений
1	РВЭ-А ID: 7_A_080218_15:40	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
2	РВЭ-В ID: 7_B_080218_15:49	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
3	РВЭ-С ID: 7_C_080218_16:01	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
4	РВЭ-1 ID: 7_1_080218_16:12	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
5	РВЭ-2 ID: 7_2_080218_16:25	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1

6	РВЭ-3 ID: 7_3_080218_16:34	08.02.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
---	----------------------------	-----------------------	----------------	---

Примечание.
Образцы помещены в стандартные 2-мл микрошпательные, запечатанные под кримпер, готовые для прямого использования в автоматическом дозаторе жидких проб газового хроматографа. Каждая ампула снабжена QR-наклейкой для цифровой идентификации. Изображения отобранных образцов РВЭ-А, РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-1, РВЭ-2 и РВЭ-3 представлены на Рис. 1.



Рис. 1. Отобранные образцы РВЭ-А, РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-1, РВЭ-2 и РВЭ-3.

Акт отбора составлен в 2 экземплярах: один экз. для заявителя и второй для испытательной лаборатории.

 С.Н. Сытова

 С.В. Черепица

 С.С. Ветохин

 Н.И. Заяц

 А.Л. Корбан

 Л.Н. Соболенко

исх. Черепица С.В.
тел. +375-296513391

Акты отбора образцов алкогольной продукции

АКТ № 1
отбора образцов продукции
от «12» декабря 2018 г.

Образцы отобранные комиссией в составе:

1. Сытова Светлана Николаевна - зав. лабораторией НИИ ЯП БГУ,
2. Черепина Сергей Васильевич - вед. научный сотрудник НИИ ЯП БГУ,
3. Ветохин Сергей Сергеевич - зав. кафедрой физико-химических методов сертификации продукции БИТУ,
4. Заяц Наталья Ивановна - доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции БИТУ,
5. Корбан Антон Леонидович - стажер мл. научного сотрудника НИИ ЯП БГУ,
6. Соболёвко Лидия Николаевна - стажер мл. научного сотрудника НИИ ЯП БГУ.

Образцы алкогольных напитков – бренди, граппа, ром, виски, водка, предназначенные для измерения хроматограмм на газовом хроматографе по СТБ ГОСТ Р 51698, ГОСТ 33408.

Таблица 1. Характеристики отобранных образцов.

Примечание.
Образцы помещены в стандартные 2-мл микровиалы, запечатанные под кримпер, готовые для прямого использования в автоматическом дозаторе жидких проб газового хроматографа.

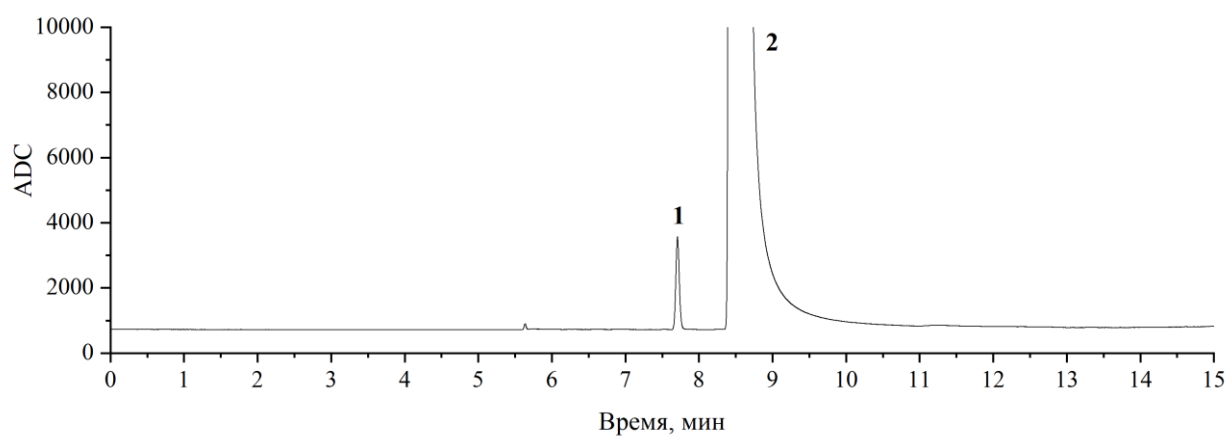
Акт отбора составлен в 2 экземплярах: один экз. для заявителя и второй для испытательной лаборатории.

	С.Н. Сытова
	С.В. Черепица
	С.С. Ветохин
	Н.И. Заяц
	А.Л. Корбан
	Л.Н. Соболенко

исп. Черепица С.В.
тел. +375-296513391

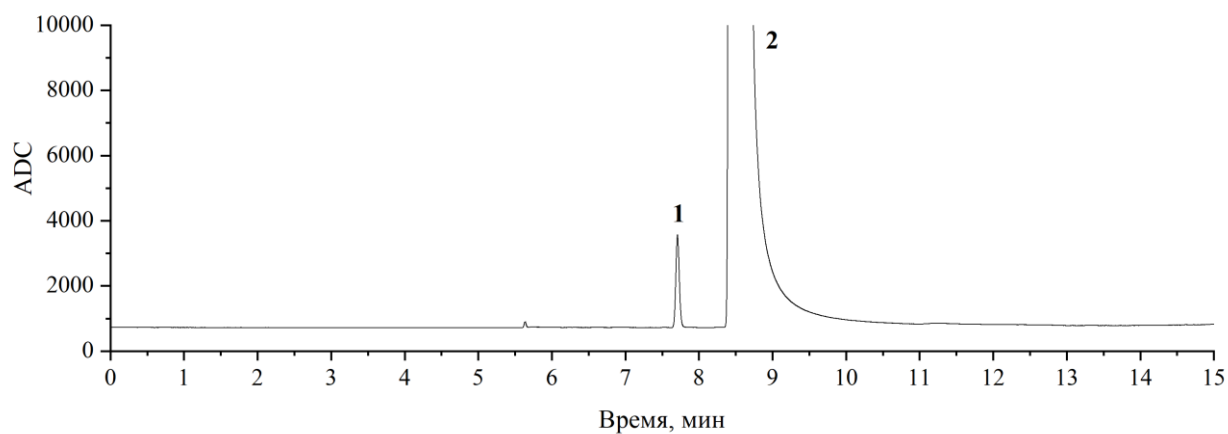
Приложение В
(справочное)

**Примеры хроматограмм стандартных растворов, калибровочного
раствора и образцов алкогольной продукции**



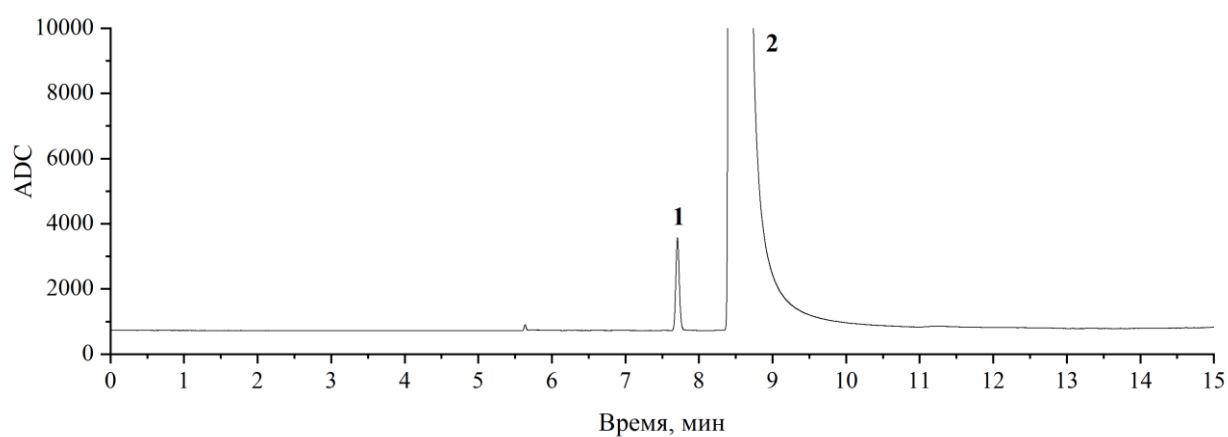
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.1 – Хроматограмма стандартного раствора А



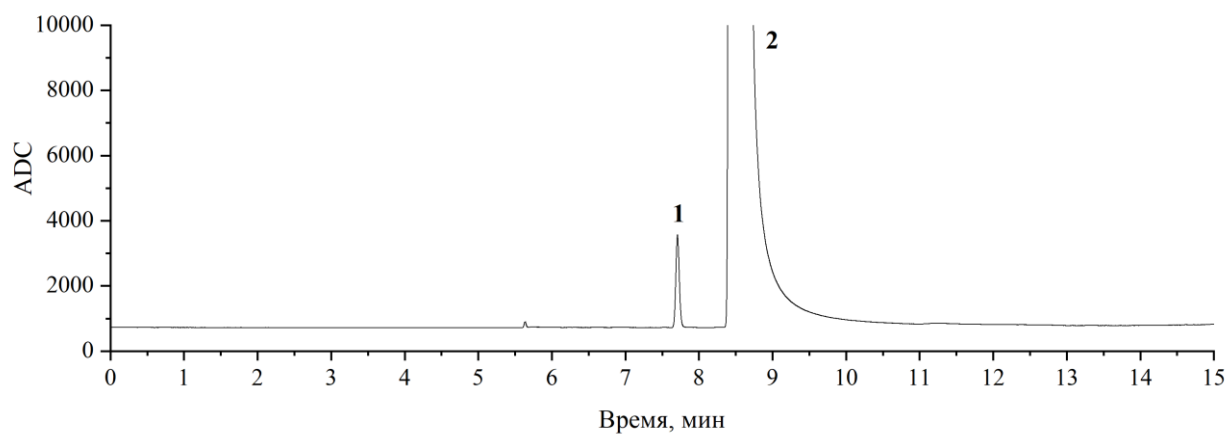
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.2 – Хроматограмма стандартного раствора В



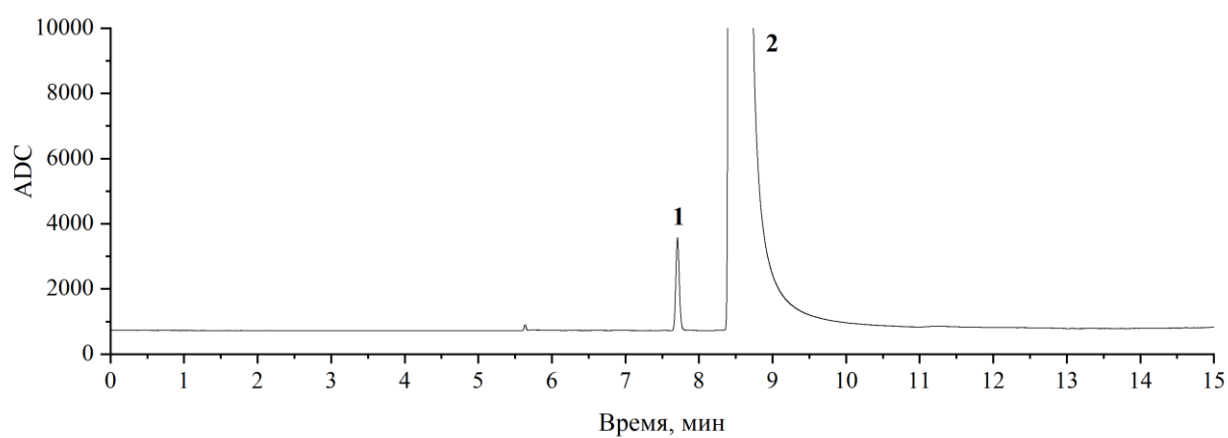
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.3 – Хроматограмма стандартного раствора С



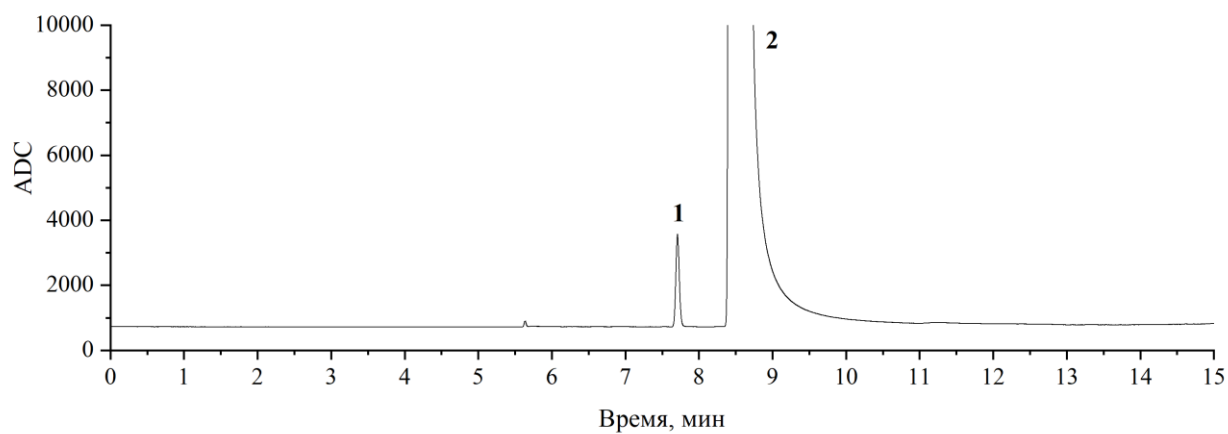
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.4 – Хроматограмма стандартного раствора D



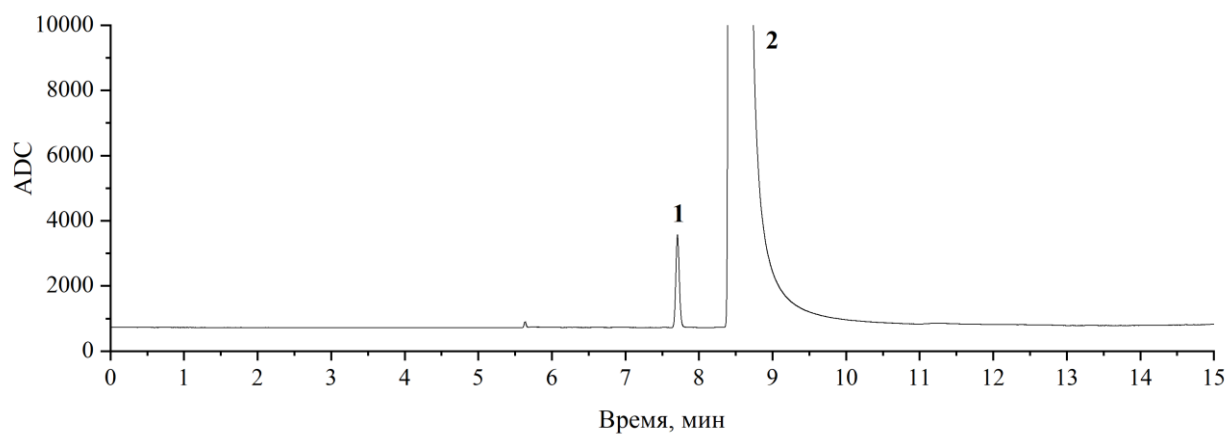
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.5 – Хроматограмма стандартного раствора 1



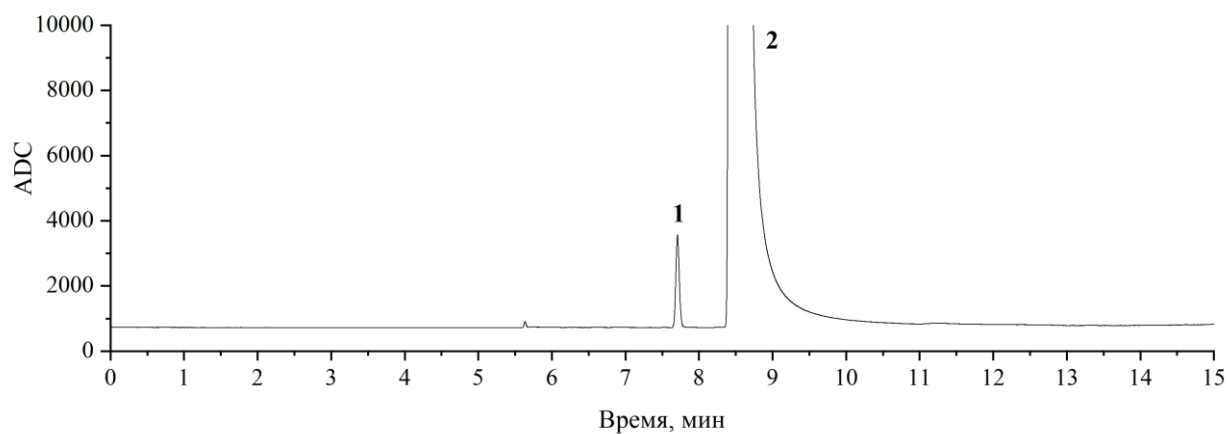
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.6 – Хроматограмма стандартного раствора 2



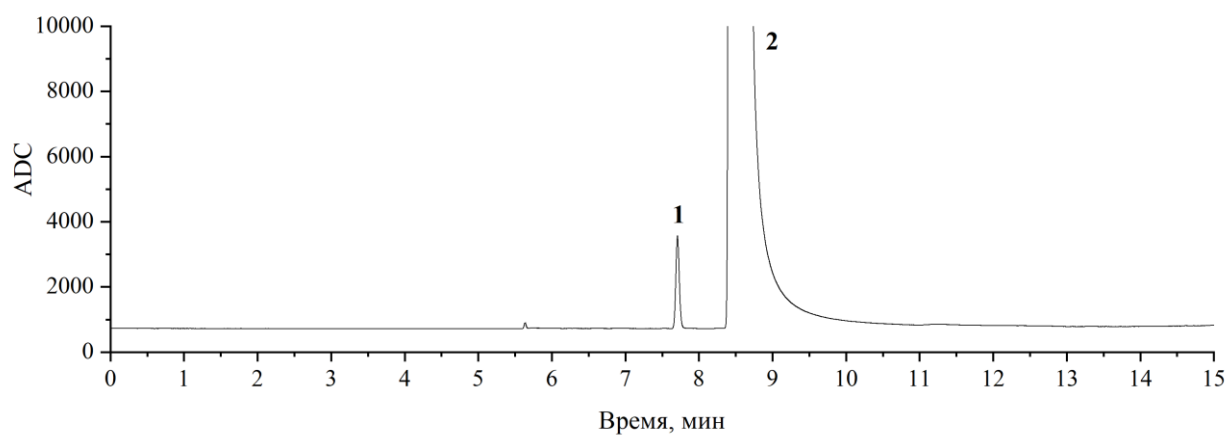
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.7 – Хроматограмма стандартного раствора З



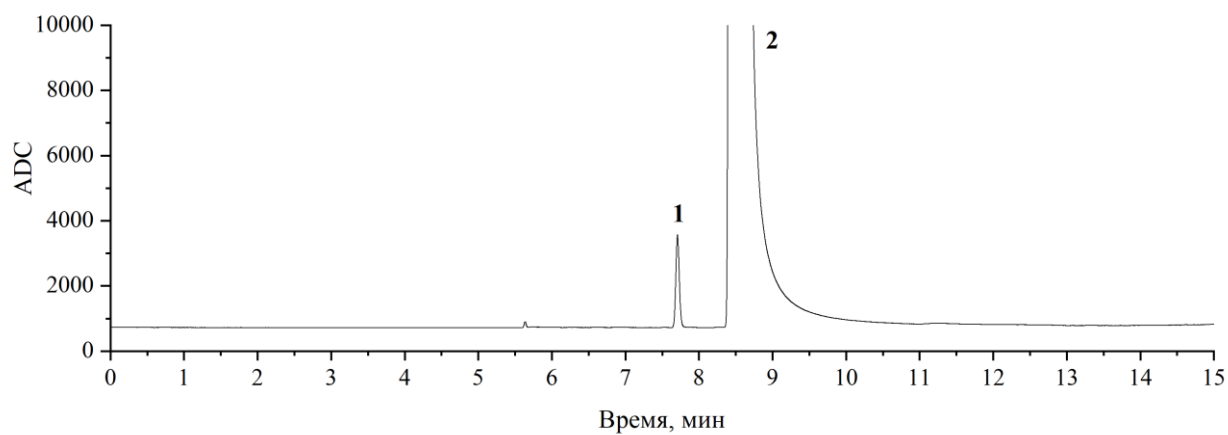
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.8 – Хроматограмма стандартного раствора С



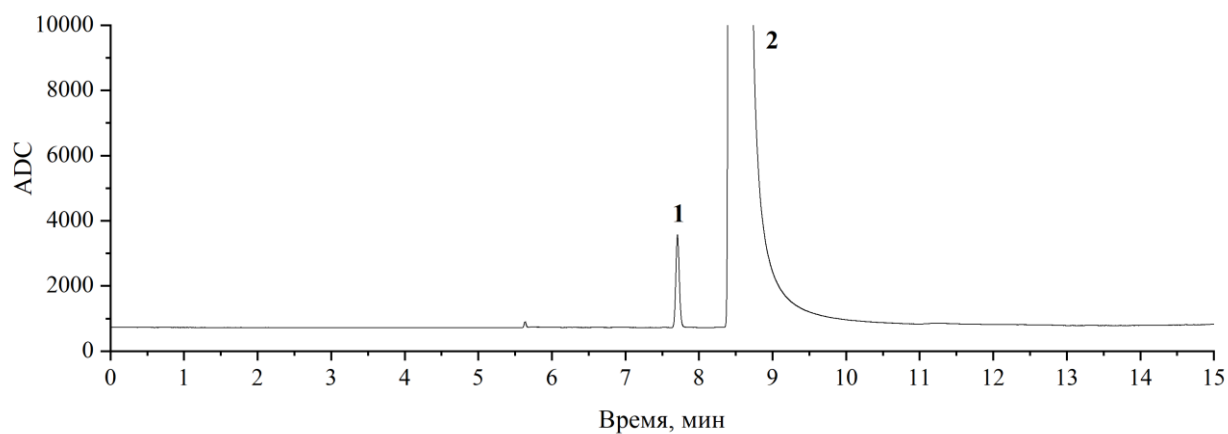
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.9 – Хроматограмма образца водки



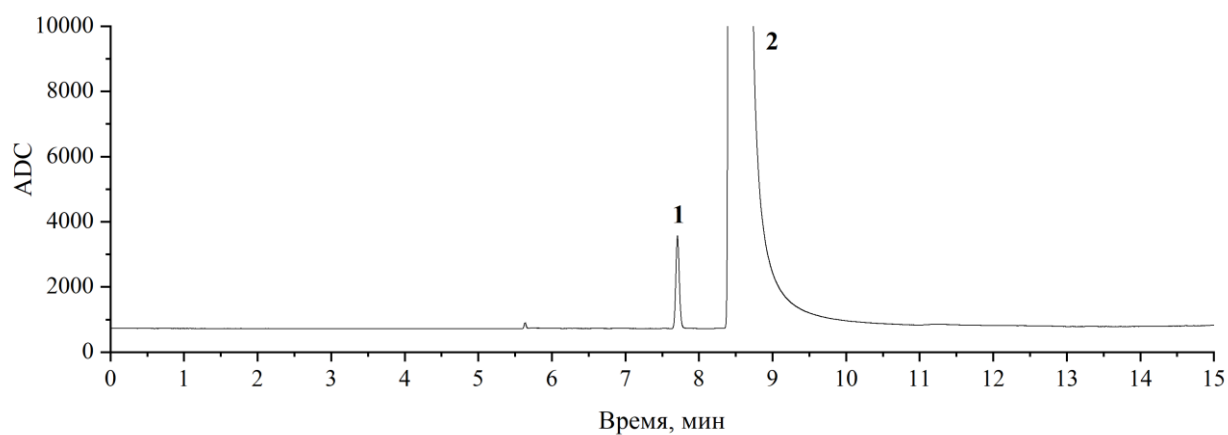
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.10 – Хроматограмма образца рома



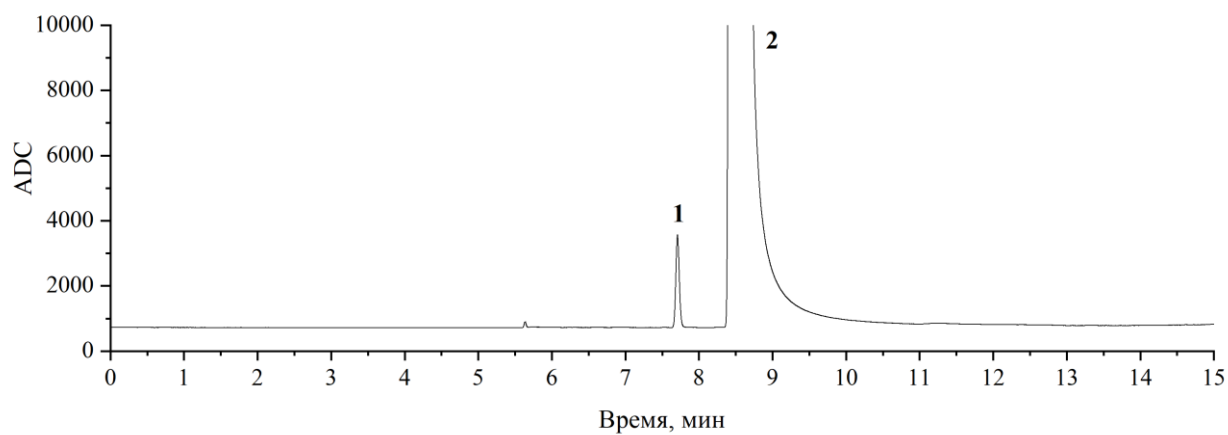
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.11 – Хроматограмма образца джина



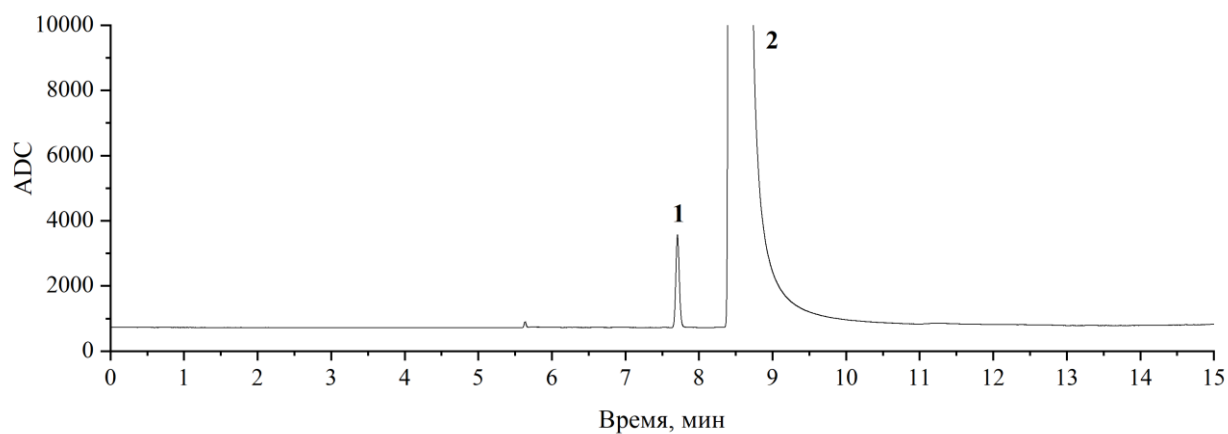
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.12 – Хроматограмма образца текилы



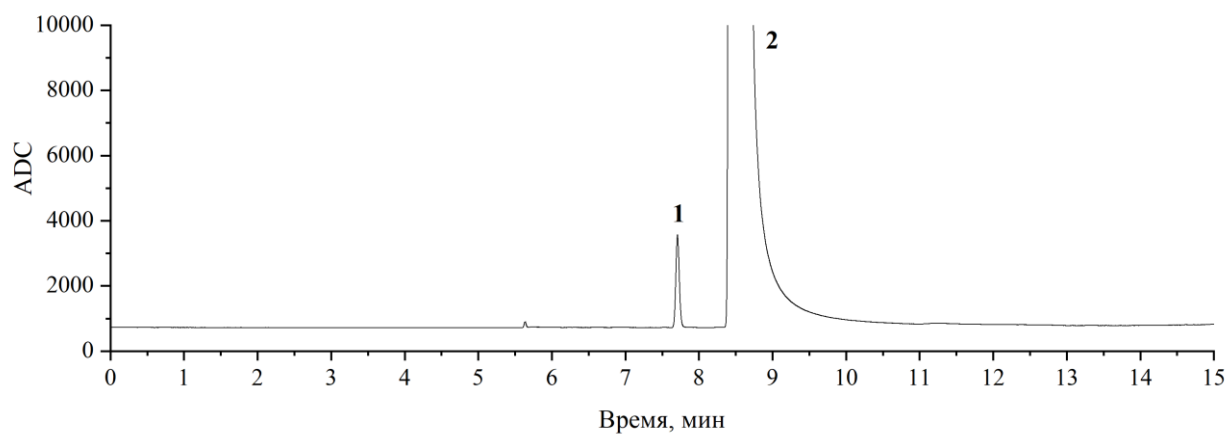
1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.13 – Хроматограмма образца спиртного напитка из зернового сырья



1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.14 – Хроматограмма образца граппы



1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок В.15 – Хроматограмма образца крепкого спиртного напитка