

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 отгонках, 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

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 мм³.

Пипетка 2-2-1 по ГОСТ 29169.

Микровials вместимостью 2 см³ 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 дм³/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)

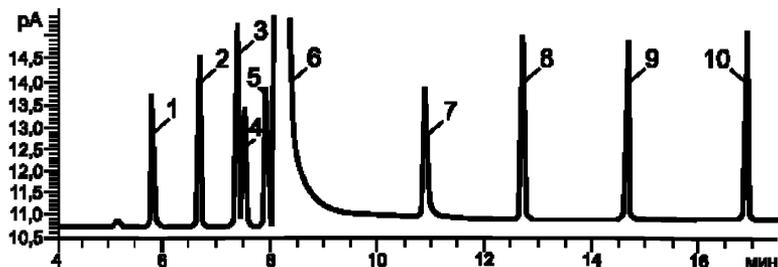
Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, в том числе с программированием температуры, обеспечивающих разделение и последовательность выхода веществ, аналогичное приведенному на рисунке 1.

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 — изоамилловый спирт

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

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в две недели.

4.4.3 Анализ образца

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10,5 или 1 мм³ вводят 1 мм³ 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):

$$\frac{2 \cdot |C_{11} - C_{12}| \cdot 100}{(C_{11} + C_{12})} \leq r_1 \quad \text{и} \quad \frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (1)$$

где 2 — число параллельных определений;

C_{11} , C_{12} — 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, %;

100 — множитель для пересчета в проценты;

r_1 , r — значения предела повторяемости (таблица 1) i -го вещества и метилового спирта, %.

Т а б л и ц а 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* σ_{11} , σ_{22} %)	Предел повторяемости r_p , r , % ($P=0,95$, $n=2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) σ_{1p} , σ_{2p} , %	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, % ($P=0,95$)
Сычушное масло:					
изопропиловый спирт (2-пропанол), мг/дм ³	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
пропиловый спирт (1-пропанол), мг/дм ³	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), мг/дм ³	То же	То же	То же	То же	То же
бутиловый спирт (1-бутанол), мг/дм ³	»	»	»	»	»
изовамиловый спирт (3-метил-1-бутанол), мг/дм ³	»	»	»	»	»
Сложные эфиры, мг/дм ³ :					
метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	»	»	»	»	»
этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	»	»	»	»	»
Уксусный альдегид, (ацетальдегид), мг/дм ³	»	»	»	»	»

(Продолжение см. с. 23)

Окончание таблицы 1

Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* ($\sigma_d, \sigma_r, \%$)	Предел повторяемости ($r_p, r, \%$ ($P=0,95, n=2$)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* (воспроизводимости) ($\sigma_{re}, \sigma_n, \%$)	Границы относительной погрешности $\pm \delta, \%$ ($P=0,95$)
Метиловый спирт (метанол), объемная доля, %	От 0,0001 до 0,001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0,001 > 0,01 >	5	15	6	15
	> 0,01 > 0,1 >	4	10	5	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:

$C_{ср}, \text{ мг/дм}^3; P = 0,95; \pm \delta;$

$X_{ср}, \text{ объемная доля, \%}; P = 0,95; \pm \delta,$

где $C_{ср}$ — 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, %;

$\pm \delta$ — 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 $C_{\text{ср}} < 0,5 \text{ мг/дм}^3$ или $C_{\text{ср}} > 1000 \text{ мг/дм}^3$ — для массовой концентрации i -го компонента и $X_{\text{ср}} < 0,0001 \%$ или $X_{\text{ср}} > 0,1 \%$ — для объемной доли метилового спирта. При вычислении суммы сложных эфиров и компонентов сивушного масла результаты $C_{\text{ср}} < 0,5 \text{ мг/дм}^3$ 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 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 измерений, полученных в двух лабораториях в соответствии с 4.4.3 и 4.5, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{10,95}$ или $CD_{0,95}$ по формуле

$$\left| C_{\text{ср}1} - C_{\text{ср}2} \right| \leq CD_{10,95} \quad \text{и} \quad \left| X_{\text{ср}1} - X_{\text{ср}2} \right| \leq CD_{0,95}, \quad (3)$$

где $C_{\text{ср}1}$, $C_{\text{ср}2}$ — средние значения массовой концентрации i -го вещества, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, мг/дм³;

$X_{\text{ср}1}$, $X_{\text{ср}2}$ — средние значения объемной доли метилового спирта, полученные в первой и второй лабораториях в соответствии с 4.5, %;

$CD_{10,95}$, $CD_{0,95}$ — значения критической разности для массовой концентрации i -го вещества, мг/дм³, и объемной доли метилового спирта, %, которые вычисляют по формуле

$$CD_{10,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{\text{ср}1,2} \sqrt{\sigma_{\text{R}1}^2 - \sigma_{\text{R}}^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \quad \text{и}$$
$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{\text{ср}1,2} \sqrt{\sigma_{\text{R}}^2 - \sigma_{\text{r}}^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (4)$$

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;

$\sigma_{\text{Ri}}, \sigma_{\text{R}}$ — показатели воспроизводимости (таблица 1) i -го вещества и метилового спирта, %;

$\sigma_{\text{Pi}}, \sigma_{\text{P}}$ — показатели повторяемости (таблица 1) i -го вещества и метилового спирта, %;

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

$C_{\text{ср}1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения массовой концентрации i -го вещества, полученных в первой и второй лабораториях, мг/дм³;

$X_{\text{ср}1,2}$ — среднеарифметическое значение результатов определения объемной доли метилового спирта, полученных в первой и второй лабораториях, %:

$$C_{\text{ср}1,2} = \frac{C_{\text{ср}1} + C_{\text{ср}2}}{2} \quad \text{и} \quad X_{\text{ср}1,2} = \frac{X_{\text{ср}1} + X_{\text{ср}2}}{2}. \quad (5)$$

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)

Т а б л и ц а А.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РС-1	РС-2	РС-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм ³	7,5—10,0	3,5—6,0	0,75—3,0
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм ³	8,5—15,0	4,0—11,0	0,85—7,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм ³	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/дм ³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм ³	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/дм ³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм ³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм ³	7,5—14,5	3,5—10,5	0,75—7,0

Границы относительной погрешности аттестованных значений ГСО (по модулю) не превышают $\pm 5\%$ 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)

Т а б л и ц а Б.1

Компонент ГСО	Допускаемые границы аттестованного значения		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм ³	7,8—12,0	3,5—6,0	0,75—4,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм ³	9,0—12,0	4,0—11,0	0,90—7,5
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм ³	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/дм ³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм ³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм ³	7,8—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм ³	7,9—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм ³	7,9—11,0	3,5—10,5	0,75—7,0

Границы относительной погрешности аттестованных значений СО (по модулю) не превышают $\pm 5\%$ 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» $\sigma_{I(ГО)}$, которое устанавливают предварительно, до начала первого контрольного периода.

Стабильность стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» $\sigma_{I(ГО)}$ оценивают сравнением полученных расхождений $w_{\text{итн}}$ (пример 1) и $w_1\%$ (пример 2) с рассчитанными значениями пределов действия UCL_d и предуп-

(Продолжение см. с. 29)

реждения $UCL_{\text{пр}}$. Стабильность считают подтвержденной, если выполняется условие: $w_{\text{огтн}}(w_1\%) \leq UCL_{\text{п}}$ и случаи превышения предела предупреждения $UCL_{\text{пр}} |w_{\text{огтн}}(w_1\%) > UCL_{\text{пр}}|$ 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 $\sigma_{\text{ц(ГО)}}$, 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 $w_{1\%об} = |X_1 - X_2|$ для пар X_1 и X_2 в m подгруппах выражают в относительных процентах, $w_{\text{огтн}}$ к среднему значению объемной доли

метилового спирта в подгруппе: $w_{\text{огтн}} = w_{1\%об} \cdot 100 / \frac{X_1 + X_2}{2}$,

где 100 — множитель для пересчета в проценты.

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

$$G_{\text{max}} = \frac{\sigma_{\text{ц(ГО) max}}^2}{\sum_1^m \sigma_{\text{ц(ГО)}}^2} = \frac{w_{1\text{огтн max}}^2 / 2}{\sum_1^m w_{1\text{огтн}}^2 / 2} = \frac{w_{1\text{огтн max}}^2}{\sum_1^m w_{1\text{огтн}}^2}, \quad (\text{В.1})$$

где $\sigma_{\text{ц(ГО) max}}^2 = w_{1\text{огтн max}}^2 / 2$ — максимальное значение дисперсии;

$$\sum_1^m \sigma_{\text{ц(ГО)}}^2 = \sum_1^m w_{1\text{огтн}}^2 / 2 \quad \text{— сумма дисперсий.}$$

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

(Продолжение см. с. 30)

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

$$\sigma_{I(TO)} = \sqrt{\frac{1}{2m} \sum_1^m w_{i\text{отн}}^2} \quad (\text{B.2})$$

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

$$\sigma_{I(TO)} = \sqrt{\frac{1}{2(m-l)} \sum_1^{m-l} w_{i\text{отн}}^2} \quad (\text{B.3})$$

где l — число отброшенных значений $w_{i\text{отн max}}^2$ (количество подгрупп).

Т а б л и ц а 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 под-группы	Результат определения объемной доли метанола, %		w_i , % об.	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{i\text{отн}}$	$w_{i\text{отн}}^2$
	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 под-группы	Результат определения объемной доли метанола, %		w_i , % об.	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{1\text{ об}}$	$w_{1\text{ об}}^2$
	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 ($G_{\text{max}} = 0,238$ меньше $G_{\text{табл.}} = 0,389$).

Параметры контрольной карты пределов рассчитывают по формулам:

а) средняя линия: $L = 1,128 \cdot \sigma_{\text{ИГО}}$;

б) пределы действия:

$UCL_d = 3,686 \cdot \sigma_{\text{ИГО}}$;

LCL_d — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

$UCL_{\text{пр}} = 2,834 \cdot \sigma_{\text{ИГО}}$;

$LCL_{\text{пр}}$ — 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» $\sigma_{\text{ИГО}} = 5,70$ %, для параметров контрольной карты пределов получают следующие значения:

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

б) пределы действия:

$UCL_d = 3,686 \cdot 5,70 \cong 21,0$ %;

LCL_d — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

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

$LCL_{\text{пр}}$ — 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)

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

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

Т а б л и ц а В.2

Номер подгруппы	Результат определения объемной доли метанола, %		w , % об.	$\frac{X_1+X_2}{2}$, % об.	$w_{1(опт)}$	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 $\Sigma w_{1(опт)}$					133,0	
Среднее значение $\bar{w}_{1(опт)}$					6,65	

1) Результат X_1 занижен из-за деформации сетки.

(Продолжение см. с. 33)

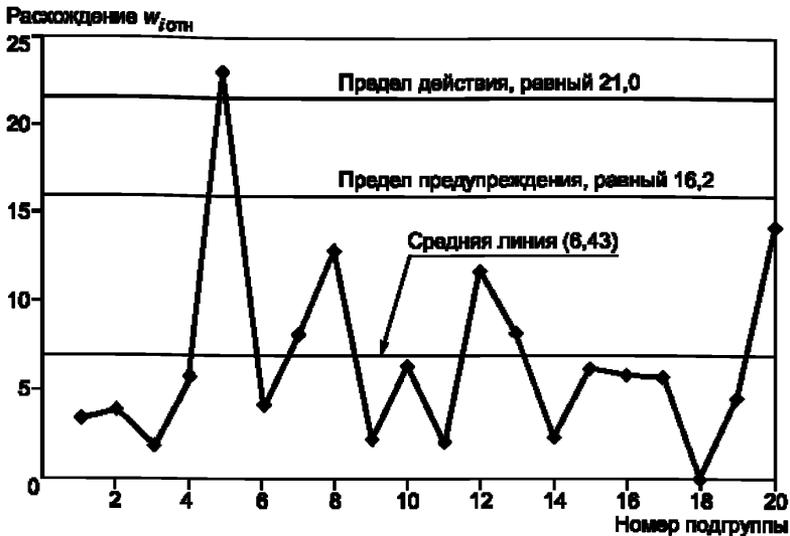


Рисунок В.1 — Карта пределов определения объемной доли метилового спирта (%) в водке, полученных в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

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

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

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 $S_{I(TO)}$.

На рисунке В.1 на карте пределов, построенной по данным, приведенным в таблице В.2, в подгруппе 5 расхождение превысило предел действия UCL_d (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 $S_{I(ГО)}$ вычисляют после исключения подгруппы 5. Новое значение $S_{I(ГО)}$ (для 19 подгрупп) составляет 5,13 %. Параметры контрольной карты пределов для следующего контрольного периода соответственно составят:

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

б) пределы действия:

$UCL_d = 3,686 \cdot 5,13 \approx 18,9$ %;

LCL_d — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

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

$LCL_{пр}$ — 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/дм³, 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 $\sigma_{I(ГО)}$ было получено способом, аналогичным изложенному в примере 1, $\sigma_{I(ГО)} = 3,40$ %, параметры контрольной карты пределов рассчитывают следующим образом:

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

б) пределы действия:

$UCL_d = 3,686 \cdot 3,40 \approx 12,5$ %;

LCL_d — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

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

$LCL_{пр}$ — отсутствует.

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

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.

Т а б л и ц а В.3

Номер под- группы	Результаты определений, мг/дм ³		w _p , мг/дм ³	$\frac{C_1 + C_2}{2}$, мг/дм ³	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 Σw _{1%}					74,0	
Среднее значение w̄ _{1%}					3,70	

(Продолжение см. с. 36)

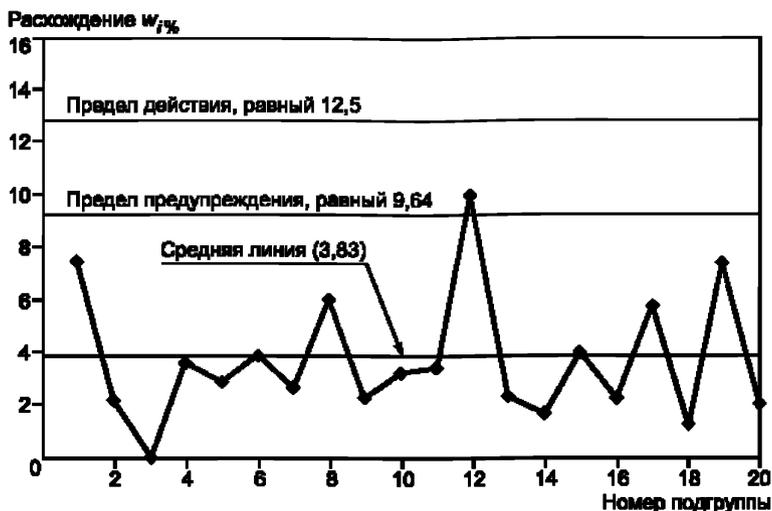


Рисунок В.2 — Карта пределов определения массовой концентрации 2-пропанола (мг/дм^3) в спирте, полученных в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор»

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 $S_{\text{ИГО}}$. Значение $S_{\text{ИГО}}$ 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:

$$UCL_{\text{д}} = 3,686 \cdot 3,28 \approx 12,1 \text{ %};$$

$LCL_{\text{д}}$ — отсутствует;

в) пределы предупреждения:

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

$LCL_{\text{пр}}$ — отсутствует».

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, газо-хроматографический метод».

(ИУС № 1 2005 г.)