
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
33441—
2015

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области

(ISO 12099:2010, NEQ)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2016

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт жиров» (ВНИИЖиров)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 238 «Масла растительные и продукты их переработки»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 августа 2015 г. № 79–П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 сентября 2015 г. № 1349–ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33441–2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 г.

5 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения (в части методов проверки градуировочных моделей, расчета среднеквадратической ошибки предсказания – RMSEP, стандартной ошибки предсказания – SEP, способов проверки правильности градуировки прибора) следующих международных стандартов:

ISO 12099:2010 «Корма для животных, зерновые и молотые зерновые продукты. Руководящие указания по применению спектрометрии в ближней инфракрасной области спектра» («Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products. Guidelines for the application of near infrared spectrometry», NEQ);

AOCS Standard Procedure Cd 1e-01 «Определение йодного числа методом спектроскопии в ближней инфракрасной области предварительно калиброванным Фурье-спектрометром с использованием одноразовых кювет» (Determination of Iodine Value by Pre-calibrated FT-NIR with Disposable Vials, NEQ);

ASTM E 1655 «Стандартная практика многомерного количественного анализа» («Standard practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis», NEQ).

Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 54896–2012.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ
Определение показателей качества и безопасности
методом спектроскопии в ближней инфракрасной области

Vegetable oils.
Determination of quality and safety by near infrared spectrometry

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий межгосударственный стандарт распространяется на растительные масла и устанавливает метод спектроскопии в ближней инфракрасной области для одновременного экспресс-определения следующих показателей качества и безопасности:

- кислотное число;
- перекисное число;
- анизидиновое число;
- массовая доля фосфорсодержащих веществ;
- массовая доля эруковой кислоты (для растительных масел из семян крестоцветных);
- массовая доля трансизомеров жирных кислот.

Диапазоны измерений и метрологические характеристики приведены в разделе 9, таблицы 1.

Метод также распространяется на определение:

- цветности, массовых долей влаги и летучих веществ и нежировых примесей в случаях, оговоренных в примечаниях 1 и 2 к таблице 1;
- йодного числа, с использованием в качестве референтного метода для градуировки прибора любого из методов по ГОСТ 5475 или ГОСТ ISO 3961.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-79* Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

ГОСТ ISO 3960-2013 Жиры и масла животные и растительные. Определение перекисного числа. Йодометрическое (визуальное) определение по конечной точке

ГОСТ ISO 3961-2010 Жиры и масла животные и растительные. Определение йодного числа

ГОСТ 5475-69 Масла растительные. Методы определения йодного числа

ГОСТ 5477-2015 Масла растительные. Методы определения цветности

ГОСТ 5481-2014 Масла растительные. Методы определения нежировых примесей и отстоя

ГОСТ 11812-66 Масла растительные. Методы определения влаги и летучих веществ

ГОСТ 30418-96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава

ГОСТ 31753-2012 Масла растительные. Методы определения фосфорсодержащих веществ

ГОСТ 31754-2012 Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот

*В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

**В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019-2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

ГОСТ 33441—2015

ГОСТ 31756–2012 (ISO 6885:2006) Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа

ГОСТ 31933–2012 Масла растительные. Методы определения кислотного числа

ГОСТ 32190–2013 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на регистрации спектров поглощения или трансфлексии (совмещенного пропускания/отражения) анализируемых проб в ближней инфракрасной области ($12800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) с последующим математическим расчетом значений определяемых показателей. Расчет значений показателей проводят по предварительно разработанным градуировочным моделям.

4 Условия проведения измерений

При подготовке и выполнении измерений в помещении лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды.....от 15 °C до 30 °C ;
- относительная влажность воздуха не более 80% ;
- напряжение питающей сети $(220 \pm 10)\text{ В}$;
- частота переменного тока $(50 \pm 2)\text{ Гц}$.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование

5.1 Инфракрасный Фурье-спектрометр (ИК-анализатор) ближнего диапазона MPA или MATRIX-I* или аналогичный, пригодный для регистрации спектров пропускания и/или трансфлексии в ближней инфракрасной области, в любом диапазоне, не выходящем за пределы $12800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, с индикацией результатов на экране персонального компьютера или дисплее прибора.

5.2 Устройство для термостатирования, обеспечивающее нагрев проб (при отсутствии возможности термостатирования непосредственно в кюветном отделении).

5.3 Кюветы, входящие в комплект прибора.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Отбор проб

Отбор проб – по ГОСТ 32190.

6.2 Подготовка ИК-анализатора к работе

Прибор устанавливают, включают и выводят на режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Рекомендуемые параметры регистрации спектров**:

- температура – 50 °C (75 °C – для масел с температурой плавления выше 25 °C);
- время термостатирования – не менее 30 с ;
- спектральное разрешение:
 - а) метод поглощения – 8 см^{-1} ,
 - б) метод трансфлексии – 16 см^{-1} ,
- количество сканов – не менее **64**.

* Производства Bruker Optics GmbH. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение ИК-анализатора указанной фирмы. Допускаются к использованию аналогичные приборы других производителей.

** Указаны параметры, при которых рассчитаны метрологические характеристики (см. таблицу 1).

6.3 Градуировка ИК-анализатора

Градуировка ИК-анализатора состоит:

- из подготовки набора образцов для градуировки;
- подготовки дополнительного набора образцов для проверки градуировки;
- анализа образцов обоих наборов стандартными методами;
- регистрации спектров образцов;
- установления градуировочной зависимости (далее по тексту – градуировочной модели), описывающей связь значений показателей со спектральными данными;
- проверки полученной градуировочной модели.

Градуировочные образцы представляют собой образцы растительных масел с известными значениями кислотного, перекисного, анизидинового, йодного чисел, массовых долей фосфорсодержащих веществ, эруковой кислоты, трансизомеров жирных кислот, влаги и летучих веществ, цветности и нежировых примесей, определенными следующими стандартными методами:

- методы определения кислотного числа* – по ГОСТ 31933;
- метод определения перекисного числа – по ГОСТ ISO 3960;
- метод определения анизидинового числа – по ГОСТ 31756;
- методы определения фосфорсодержащих веществ – по ГОСТ 31753;
- метод определения эруковой кислоты – по ГОСТ 30418;
- методы определения цветности – по ГОСТ 5477;
- методы определения влаги и летучих веществ – по ГОСТ 11812;
- методы определения нежировых примесей – по ГОСТ 5481;
- методы определения йодного числа – по ГОСТ 5475;
- методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот – по ГОСТ 31754.

Для градуировки ИК-анализатора по каждому показателю используют не менее 40 градуировочных образцов. Образцы подбирают таким образом, чтобы значения анализируемого показателя в наборе для градуировки равномерно распределялись по всему диапазону измерений.

Градуировочные модели рассчитывают по спектрам градуировочных образцов с известными значениями определяемых параметров, в соответствии с руководством по эксплуатации ИК-анализатора, с помощью программного обеспечения (далее – ПО), поддерживающего многомерный количественный анализ.

Проверку градуировочной модели выполняют в соответствии с приложением А.

7 Выполнение измерений

Измерение проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации ИК-анализатора любым из следующих методов:

- регистрация спектров пропускания в ближней инфракрасной области;
- регистрация спектров трансфлекции в ближней инфракрасной области.

Анализируемую пробу растительного масла перед измерением хорошо перемешивают. Спектр каждого градуировочного образца регистрируют не менее 3 раз, заполняя кювету для каждого нового измерения.

8 Обработка результатов измерений

8.1 Обработку результатов измерений проводят автоматически при помощи ПО прибора.

8.2 За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов трех единичных измерений ($n = 3$), выполненных в условиях повторяемости и удовлетворяющих условию приемлемости в соответствии с 9.1.

9 Метрологические характеристики метода

9.1 Приемлемость результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Расхождение между максимальным и минимальным результатами трех единичных измерений, выполненных одним методом, на идентичных анализируемых объектах, в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же оборудования, за короткий промежуток времени, при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений критических диапазонов для $n = 3$, $CR_{0,95}$, приведенных в таблице 1.

*Для целей градуировки необходимо использовать для титрования только спиртовой раствор щелочи.

9.2 Приемлемость результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между средними значениями результатов измерений, полученными в двух различных лабораториях, выполненных одним методом, на идентичных анализируемых объектах, разными операторами, с использованием различного оборудования, при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений критических разностей $CD_{0,95}$, приведенных в таблице 1.

9.3 Показатели точности и прецизионности

Показатели точности и прецизионности измерений контролируемых показателей при $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование показателя	Диапазон измерений	Границы погрешности, $\pm\delta$		Критический диапазон, $CR_{0,95}$, ($n = 3$)		Критическая разность, $CD_{0,95}$, ($n_1 = n_2 = 3$)	
		Абс.	Отн., %	Абс.	Отн., %	Абс.	Отн., %
Кислотное число, мг КОН/г	До 1,0 включ.	0,07	—	0,06	—	0,12	—
	Св. 1,0 до 6,0 ключ.	—	10	—	7	—	14
	Св. 6,0	—	12	—	9	—	18
Перекисное число, мэкв активного кислорода/кг	До 10,0 включ.	2,0	—	1,5	—	3,0	—
	Св. 10,0	—	10	—	7	—	14
Анизидиновое число	До 3,0 включ.	0,5	—	0,4	—	0,8	—
	Св. 3,0	—	15	—	10	—	20
Массовая доля фосфора, мг/кг	До 10,0 включ.*	—	80	—	—	—	—
	Св. 10,0 до 20,0 включ.	—	40	—	30	—	60
	Св. 20,0	—	15	—	10	—	20
Массовая доля эруковой кислоты, %	До 5,0 включ.	—	20	—	15	—	30
	Св. 5,0	—	7	—	5	—	10
Массовая доля трансизомеров жирных кислот, %	До 2,5 включ.	0,30	—	0,2	—	0,4	—

* В связи с большой погрешностью измерения метод для этого диапазона следует использовать только для текущего контроля производства.

Примечания

1 Особенности определения цветности растительных масел связаны с большой субъективностью стандартного метода визуальной оценки этого показателя по ГОСТ 5477, чем вызвана значительная погрешность измерения. Кроме того, градуировку прибора можно также осуществлять по результатам, полученным альтернативными методами определения цветности (например, по Ловибонду).

2 Значительная погрешность измерения массовых долей влаги и летучих веществ и нежировых примесей обусловлена чрезвычайно узким диапазоном абсолютных значений этих показателей. Определение этих показателей рекомендуется только для текущего контроля производства.

9.4 Проверка приемлемости результатов измерений**9.4.1 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости**

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (три параллельных определения, $n = 3$), проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2.3), ориентируясь на значения, приведенные в таблице 1.

Результаты измерений считаются приемлемыми при условии:

$$(X_{\max} - X_{\min}) \leq CR_{0,95}, \quad (1)$$

где X_{\max} и X_{\min} — максимальное и минимальное значения из трех параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости;
 $CR_{0,95}(3)$ — критический диапазон (абс.) для $n = 3$.

Если данное условие не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.3.2.2).

9.4.2 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости в двух лабораториях ($m = 2$), проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.3.2.2), ориентируясь на значения, приведенные в таблице 1.

Результаты измерений считаются приемлемыми при условии:

$$|X'_1 - X'_2| \leq CD_{0,95}, \quad (2)$$

где X'_1, X'_2 – значения двух измерений, полученные в двух лабораториях в условиях воспроизводимости;

$CD_{0,95}$ – критическая разность (абс.).

Если данное условие не выполняется, то проводят процедуры в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3.).

10 Требования, обеспечивающие безопасность

10.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования: помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004, электробезопасности по ГОСТ 12.1.019 и быть оснащено средствами пожаротушения в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.009.

10.2 Требования к квалификации оператора

К работе на ИК-анализаторе допускается персонал, прошедший обучение на рабочем месте.

Проверка градуировочной модели в соответствии с ISO 12099, AOCSd 1e-01 и ASTM 1655

А.1 Оценка градуировочной модели – Градуировка

Критериями приемлемости градуировочной модели являются:

- при визуальной оценке графика регрессии: данные находятся в пределах 95 % доверительного интервала, равномерное покрытие точками (образцами) всего рабочего диапазона градуировки;
- при визуальной оценке графика разница/истинные значения: все точки произвольно располагаются возле линии $y = 0$;
- количество точек, далеко отстоящих от основного массива, или количество «выбросов» $\leq 5\%$;
- коэффициент детерминации (R^2) ≥ 85 ;
- среднеквадратическая погрешность перекрестной проверки (RMSECV) или среднеквадратическая погрешность оценки (RMSEE) не должны превышать значений воспроизводимости стандартного метода. Расчет погрешности проводится ПО автоматически с выводением результатов на дисплей.

Оценку градуировочной модели проводят непосредственно после ее построения. В том случае, если градуировочная модель признана неприемлемой, необходимо выявить ошибки, проанализировать и исправить их.

Причинами ошибок могут быть:

- случайные ошибки при выполнении анализа стандартным методом;
- недостаточное количество градуировочных образцов для конкретного показателя;
- недостаточное количество образцов, представительных для конкретного показателя.

А.2 Оценка градуировочной модели – Проверка (валидация) с использованием внутренних проверочных образцов

При достаточном количестве градуировочных образцов (не менее 100 образцов) проводят проверку градуировки с использованием набора внутренних проверочных образцов.

Критериями приемлемости градуировочной модели по результатам валидации являются:

- при визуальной оценке графика разница/истинные значения: все точки произвольно располагаются возле линии $y = 0$;
- количество «выбросов» $< 5\%$;
- значение систематической погрешности должно быть близким к нулю;
- приемлемое соотношение среднеквадратической погрешности предсказания (RMSEP) и среднеквадратической погрешности оценки градуировки (RMSEE) должно удовлетворять требованию $RMSEP/RMSEE \leq 1,5$;
- среднеквадратическая погрешность предсказания (RMSEP) находится в пределах воспроизводимости стандартного метода.

Проверку градуировки проводят непосредственно при выполнении градуировки.

А.3 Оценка градуировочной модели – Внешняя проверка (на образцах, не участвовавших в построении градуировки)

Количество тестовых образцов для *внешней проверки* градуировочной модели должно быть не менее 10. Образцы для проверки градуировочной модели не должны входить в основной набор градуировочных образцов. Значения показателей в образцах для проверки должны быть определены методами, указанными выше. Подготовка и анализ проверочных образцов проводится в тех же условиях, которые использовались для градуировки.

Оценку неопределенности измерений и правильности (точности) проводят также при помощи ПО. ПО автоматически проводит расчет стандартной ошибки SEP, выявляя степень близости результатов к опорным значениям, с выводением результатов по всем показателям на дисплей управляющего компьютера. Значение стандартной ошибки SEP для группы тестовых образцов должно быть сопоставимым со значением среднеквадратической погрешности градуировки RMSEP или RMSECV: $SEP \sim RMSEP$.

Проверку проводят непосредственно после выполнения градуировки, а в дальнейшем – периодически, в соответствии с порядком, установленным пользователем.

А.4 Пример градуировочных моделей приведен в таблице А.1

Т а б л и ц а А.1 – Пример градуировочных моделей

Наименование показателя	Единица измерения	Количество образцов в градуировке	Диапазон значений	$R^2, \%$	RMSEP	SEP
Кислотное число	мг КОН/г	623	0,05 – 5,29	99,57	0,09	0,07
Перекисное число	мэкв. активного кислорода/кг	492	0,06 – 302,5	98,94	3,88	4,51
Анизидиновое число	у.е.	169	0,6 – 8,56	63,59*	0,82	1,03
Йодное число (по Вийсу)	% J ₂	576	0,1 – 186	99,9	0,90	0,92
Массовая доля (содержание) фосфоросодержащих веществ	млн ⁻¹ (мг/кг)	125	10 – 400	97,69	14,2	11,4
Массовая доля трансизомеров жирных кислот	%	243	0 – 2,6	93,2	-/0,17	0,21
Массовая доля эруковой кислоты	%	142	0,41 – 26,5	99,77	-/0,21	0,162

* В данной градуировочной модели диапазон значений недостаточен для достижения коэффициента детерминации, равного 85 %.

Библиография

- [1] AOCS Cd 1e-01 *Determination of Iodine Value by Pre-calibrated FT-NIR with Disposable Vials*
(Определение йодного числа методом спектроскопии в ближней инфракрасной области предварительно калиброванным Фурье-спектрометром с использованием одноразовых кювет)
- [2] ASTM E 1655 *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*
(Стандартная практика многомерного количественного анализа)
- [3] ISO 12099:2010 *Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products. Guidelines for the application of near infrared spectrometry* (Корма для животных, зерновые и молотые зерновые продукты. Руководящие указания по применению спектрометрии в ближней инфракрасной области спектра)

УДК 665.335.4.001.4:006.354

МКС 67.200.10

Ключевые слова: масла растительные, метод спектроскопии в ближней инфракрасной области, определение показателей качества и безопасности, кислотное число, перекисное число, анизидиновое число, фосфорсодержащие вещества, эруковая кислота, цветность, влага и летучие вещества, нежировые примеси, йодное число, массовая доля трансизомеров жирных кислот

Редактор *Н.Н. Мигунова*

Корректор *Ю.М. Прокофьева*

Компьютерная вёрстка *Д. М. Кульчицкого*

Подписано в печать 15.02.2016. Формат 60x84¹/₈. Усл.
печ. л. 1,40. Тираж 50 экз. Зак. 3761.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru