

Приложение № 1
к приказу Федерального агентства
по техническому регулированию
и метрологии
от «14» июня 2024 г. № 1434

Рекомендация.

Государственная система обеспечения единства измерений.

Хроматографы газовые
с пламенно-ионизационным детектором
для анализа этилового спирта и водки.

Методика поверки

МИ 2651-2019

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И
МЕТРОЛОГИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГУП «ВНИИМС»)**



РЕКОМЕНДАЦИЯ

**Государственная система обеспечения единства измерений
ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ
с пламенно-ионизационным детектором
для анализа этилового спирта и водки**

**Методика поверки
МИ 2651–2019**

**Москва
2019**

РАЗРАБОТАНА

Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно – исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»

ИСПОЛНИТЕЛИ:

Рутенберг О.Л., Фаткудина Ш.Р., Вихрова С.В.

Всероссийским научно-исследовательским институтом пищевой биотехнологии – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи (ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»)

ИСПОЛНИТЕЛИ:

Шелехова Т.М., Шелехова Н.В.

УТВЕРЖДЕНА ВНИИМС**2019 г.****ЗАРЕГИСТРИРОВАНА****2019 г.****Взамен МИ 2651-2001**

Настоящая рекомендация не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и (или) распространена без разрешения ФГУП «ВНИИМС»

Настоящая рекомендация распространяется на хроматографы газовые с пламенно-ионизационным детектором (далее – хроматографы), предназначенные для анализа спирта этилового и водки в соответствии с ГОСТ 30536–2013 "Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей" и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками 1 год.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методических указаний
Внешний осмотр	4.1
Опробование	4.2
- определение предела детектирования	4.2.1
Определение метрологических характеристик	4.3
- определение предела повторяемости	4.3.1
- определение погрешности	4.3.2

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. При проведении поверки применяют следующие средства поверки и вспомогательное оборудование:

- ГСО 8404-2003 (МСО 1748:2011) состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС);

- ГСО 8405-2003 (МСО 1749:2011) состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ);

- микрошприц вместимостью 1,5 и 10 мм³

- азот газообразный по ГОСТ 9293-74, допускается применять генератор азота;

- водород технический марки А по ГОСТ 3022-80, допускается применять генератор водорода;

- воздух сжатый по ГОСТ 17433-80, допускается применять компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с руководством по эксплуатации газового хроматографа;

- колонку хроматографическую капиллярную с нанесенной подвижной фазой-полиэтиленгликолем, модифицированным нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0,52 мкм. Допускается применение других колонок, например, колонки FFAP (50 м x 0,32 x 0,52 мкм), обеспечивающих разделение в соответствии с ГОСТ 30536–2013.

2.2. Допускается применять другие средства поверки, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей рекомендации.

3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 25;
 - атмосферное давление, кПа от 84 до 106,7;
 - относительная влажность воздуха, % от 30 до 90;
 - напряжение переменного тока, В 220^{+10}_{-15} ;
 - частота сети, Гц 50 ± 1 .

3.2. Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля должны быть исключены.

3.3. Подготовительные работы выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;
 - четкость маркировки;
 - исправность механизмов и крепежных деталей.

4.2. Опробование

При опробовании определяют предел детектирования.

4.2.1. Определение предела детектирования

Определение предела детектирования по метиловому спирту выполняют при дозировании 1 мкл стандартного образца состава РС-2 для анализа спирта этилового и (или) РВ-2 для анализа водки.

Предел детектирования рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta N \cdot V \cdot 0,01 X_o \cdot p \cdot 0,375}{S \cdot M},$$

где S – площадь пика, $\mu\text{A}\cdot\text{s}$ (усл.ед.:с);

ΔN – уровень флюктуационных шумов, рА (усл.ед.);

V – объём вводимой пробы, см³:

X_0 – аттестованное содержание метилового спирта в стандартном образце, объемная доля, %:

ρ – плотность метилового спирта, $\text{г}/\text{см}^3$ ($\rho \equiv 0,792 \text{ г}/\text{см}^3$):

M – коэффициент деления потока в испарителе:

0.1 – коэффициент деления потока в испарителе,
0.375 – массовая доля углерода в молекуле метилового спирта

Измеряют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала на участке хроматограммы, предшествующем выходу контрольного вещества. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔN) принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. Нулевой сигнал регистрируют в

пикоамперах (pA) или условных единицах. Полученное значение предела детектирования по метиловому спирту не должно превышать $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

4.3. Определение метрологических характеристик

4.3.1. Определение показателя повторяемости (расхождения результатов двух параллельных определений массовой концентрации (объемной доли) компонентов стандартных образцов).

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, используя стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте РС-1, РС-2, РС-3 (комплект РС) для анализа этилового спирта и (или) стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси РВ-1, РВ-2, РВ-3 (комплект РВ) для анализа водки. Условия выполнения измерений должны соответствовать п.3.1.

4.3.2. Каждый стандартный образец из комплекта РС и РВ вводят в хроматограф два раза, анализируют в соответствии с ГОСТ 30536–2013 и вычисляют расхождения результатов двух параллельных определений массовой концентрации i-того компонента и объемной доли метилового спирта.

4.3.3. Результат поверки считают удовлетворительным при выполнении условий

$$\frac{200 \cdot |X_1 - X_2|}{|X_1 + X_2|} \leq r; \quad \frac{200 \cdot |C_{i1} - C_{i2}|}{|C_{i1} + C_{i2}|} \leq r_i,$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений массовой концентрации i-го компонента, мг/дм³;

X_1, X_2 – результаты параллельных определений объемной доли метилового спирта, %.

r_i, r – предел повторяемости для i-го компонента и метилового спирта, %, соответственно (значения r_i и r приведены в таблице 2).

4.3.2. Определение погрешности

4.3.2.1 Определение погрешности результатов измерений выполняют с использованием стандартных образцов состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте РС-1, РС-2, РС-3 (комплект РС) для анализа этилового спирта и (или) стандартных образцов состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси РВ-1, РВ-2, РВ-3 (комплект РВ) для анализа водки.

Образец для контроля анализируют в соответствии с ГОСТ 30536-2013.

Результаты проверки признают удовлетворительными, если для каждого компонента перечисленных выше образцов выполняется условие

$$\frac{|\bar{X} - X_0|}{X_0} \cdot 100 \leq \delta; \quad \frac{|\bar{C}_i - C_{i0}|}{C_{i0}} \cdot 100 \leq \delta_i;$$

где X_0 – значение объемной доли метилового спирта, указанное в паспорте на ГСО, %;

C_{i0} – значение массовой концентрации i-го компонента, указанное в паспорте на ГСО, мг/дм³;

\bar{X} , \bar{C}_i – результаты измерений объемной доли метилового спирта (%) и массовой концентрации i -го компонента ($\text{мг}/\text{дм}^3$) соответственно;

δ , δ_i – границы относительной погрешности измерений содержания метилового спирта и i -го компонента (таблица 2), %.

Таблица 2

Анализируемый компонент	Диапазон измерений содержания компонентов (без пересчета на безводный спирт)	Предел повторяемости r , r_i , % ($P=0,95$, $n=2$)	Границы относительной погрешности, $\pm \delta$, $\pm \delta_i$ % $P=0,95$,
Изопропиловый спирт, $\text{г}/\text{дм}^3$ Пропиловый спирт, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Бутиловый спирт, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Изобутиловый спирт, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Изоамиловый спирт, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Метиловый эфир уксусной кислоты, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Этиловый эфир уксусной кислоты, $\text{мг}/\text{дм}^3$ Уксусный альдегид, $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,5 – 10,0	15	15
Метиловый спирт, об. доля, %	От 0,0001 до 0,001 вкл. св. 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,05 вкл.	20 15 10	20 15 10

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1 Результаты поверки хроматографов заносят в протокол произвольной формы.

5.2 Результаты поверки подтверждаются сведениями,ключенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего хроматограф на поверку.

5.3 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности с указанием причин.

5.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Приложение А

Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики межгосударственного стандартного образца состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) ГСО 8404-2003 (МСО 1748:2011)

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО		
	РС-1	РС-2	РС-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм ³	7,0-10,0	3,5 -5,5	0,7 – 1,8
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм ³	8,0 – 10,0	4,0 – 5,0	0,8 – 1,0
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм ³	8,0 – 10,0	4,0 – 5,0	0,8 – 1,0
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0,0090 -0,0150	0,0045-0,0110	0,0009- 0,0060
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм ³	7,5 -10.5	3,5-6,5	0,75-3,5
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75 -0,90
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85

Допускаемое значение относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов равно 5,0 % при доверительной вероятности Р=0,95.

Примечание – В необходимых случаях относительную расширенную неопределенность при коэффициенте охвата 2 принимают равной значению относительной погрешности аттестованного значения СО при Р=0,95.

Приложение Б

Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики межгосударственного стандартного образца состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ) ГСО 8405-2003 (МСО 1749:2011)

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм ³	7,0-10,0	3,5 -5,5	0,7 – 2,8
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм ³	8,0 – 10,0 _	4,0 – 5,0	0,80 – 1,00
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм ³	8,0 – 10,0 _	4,0 – 5,0	0,80 – 1,00
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0,0090 -0,0150	0,0045 -0,0100	0,0090-0,0030
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм ³	7,5 -10.5	3,5-6,5	0,75-3,5
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75 -0,90
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм ³	7,5 – 8,5	3,5 - 4,5	0,75- 0,85

Допускаемое значение относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов равно 5,0 % при доверительной вероятности Р=0,95.

Примечание – В необходимых случаях относительную расширенную неопределенность при коэффициенте охвата 2 принимают равной значению относительной погрешности аттестованного значения СО при Р=0,95.

Приложение № 2
к приказу Федерального агентства
по техническому регулированию
и метрологии
от «14» июня 2024 г. № 1434

**Перечень средств измерений
для которых устанавливается методика поверки МИ 2651-2019 «Рекомендация. Государственная система
обеспечения единства измерений. Хроматографы газовые с пламенно-ионизационным детектором для анализа
этилового спирта и водки. Методика поверки»**

№ п/п	Номер в Федеральном фонде	Наименование средства измерений	Обозначение типа средства измерений	Изготовитель
1.	52326-12	Хроматографы газовые	7890A, 7820A и 6850 Series II Network GC System	Фирма "Agilent Technologies", США Фирма "Agilent Technologies", Китай
2.	40134-08	Хроматографы газовые	Маэстро ГХ 7820	ООО "ИНТЕРЛАБ", г. Москва
3.	40134-11	Хроматографы газовые	Маэстро ГХ 7820	ООО "ИНТЕРЛАБ", г. Москва
4.	15118-96	Хроматографы газовые с пламенно- ионизационным, электронозахватным, по теплопроводности, термоионным и масс-селективным детекторами	HP 6890	фирма "Hewlett Packard", США
5.	15118-99	Хроматографы газовые с пламенно- ионизационным, электронозахватным, по теплопроводности, термоионным и масс-селективным детекторами	HP 6890/6850	фирма "Hewlett Packard", США фирма "Agilent Technologies", США

6.	15118-01	Хроматографы газовые	6890, 6890plus, 6890N, 6850	фирма "Agilent Technologies", США
7.	15118-07	Хроматографы газовые	6890, 6890plus, 6890N, 6850, 7890A	фирма "Agilent Technologies", США
8.	14516-95	Хроматографы газовые	Кристалл-2000М	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
9.	14516-08	Хроматографы газовые	Кристалл-2000М	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
10.	16949-98	Хроматографы	Хроматэк-Кристалл 5000	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
11.	18482-99	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк - Кристалл 5000"	Обозначение отсутствует	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
12.	18482-06	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000"	Обозначение отсутствует	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
13.	18482-08	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000"	1 и 2	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
14.	18482-09	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000"	1 и 2	ЗАО СКБ "Хроматэк", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
15.	21064-01	Комплексы хроматографические газовые	Хромос ГХ-1000	ЗАО НТК "Синтеко", Нижегородская обл., г. Дзержинск

16.	21064-06	Комплексы хроматографические газовые	Хромос ГХ-1000	ООО "Хромос", Нижегородская обл., г. Дзержинск, ЗАО НТК "Синтеко", Нижегородская обл., г. Дзержинск
17.	21064-08	Комплексы хроматографические газовые	Хромос ГХ-1000	ООО "Хромос", Нижегородская обл., г. Дзержинск
18.	17028-98	Хроматографы	Кристаллюкс-4000	НПФ "Мета-хром", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола ОАО "Биомашприбор", Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола
19.	14151-97	Хроматографы газовые	HP 5890	фирма "Agilent Technologies", США фирма "Hewlett Packard", США
20.	14151-94	Хроматографы газовые с пламенно-ионизационным, электронозахватным, по теплопроводности, термоионным детекторами	HP 5890A	фирма "Hewlett Packard", США