

■ СЛИЧЕНИЯ / COMPARISONS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-57-66

УДК 006.91:543.06: 663.5

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КРЕПОСТИ ВОДКИ

© Горяева Л. И., Фаткулина Э. К., Щукина Е. П.

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
е-mail: ShchukinaEP@uniim.ru

Поступила в редакцию – 24 декабря 2019 г., после доработки – 05 марта 2020 г.

Принята к публикации – 10 марта 2020 г.

В статье приведен анализ показателей точности измерений крепости водки, выполняемых различными методами по ГОСТ 32035–2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа. Описаны результаты двух раундов межлабораторных сличительных испытаний по определению крепости водки, проведенных с целью проверки квалификации аккредитованных испытательных лабораторий.

Приведены сведения о разработке ГСО 11142–2018 стандартного образца объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2), аттестованного на объемную долю этанола в водном растворе, экземпляры которого были использованы при проведении межлабораторных сличений. Сделан вывод об удовлетворительном качестве измерений крепости водки в аккредитованных лабораториях.

Ключевые слова: водка, крепость водки, методы измерений крепости, межлабораторные сличительные испытания, стандартный образец, пределы погрешности результатов измерений

Ссылка при цитировании:

Горяева Л. И., Фаткулина Э. К., Щукина Е. П. Межлабораторные сличительные испытания по определению крепости водки // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 57–66. DOI 10.20915/2687-0886-2018-16-1-57-66.

For citation:

Goryaeva L. I., Fatkulina E. K., Shchukina E. P. Interlaboratory comparisons on determining of alcohol by volume (abv) in vodka Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 57–66. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-57-66 (In Russ.).

INTERLABORATORY COMPARISONS ON DETERMINING
OF ALCOHOL BY VOLUME (ABV) IN VODKA

© Goryaeva L. I., Fatkulina E. K., Shchukina E. P.

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology
Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: ShchukinaEP@uniim.ru

Received – 24 December, 2019. Revised – 5 March 2020.

Accepted for publication – 10 March, 2020.

The article provides an analysis of accuracy indicators for measuring the alcohol by volume (ABV) in vodka performed by various methods according to GOST 32035–2013 «Vodka and Special Vodka. Acceptance Rules and Methods of Analysis». The results of two rounds of the interlaboratory comparisons on determination of the ABV in vodka conducted to verify the qualifications of accredited testing laboratories are described.

Information is provided on the development of the GSO 11142–2018 reference material for the volume fraction of ethanol in an aqueous solution (VER-2), certified for the volume fraction of ethanol in an aqueous solution, instances of which were used during the interlaboratory comparisons. The conclusion is made about the satisfactory quality of measurements of ABV in vodka in the accredited laboratories.

Keywords: vodka, ABV in vodka, methods for measuring ABV, interlaboratory comparisons, reference material, error limits of measurements

Введение

В соответствии с ГОСТ 12712–2013 [1] водки подразделяются на две группы: водки и водки особые. Обыкновенные водки состоят только из воды и этилового спирта, смешанных в определенной пропорции. К особым относятся водки, при производстве которых помимо воды и спирта использованы различные вкусовые и ароматические добавки. Основными факторами, формирующими качество водки, являются сырье и степень очистки водно-спиртовой смеси. В качестве основного сырья для получения водки используют ректификованный этиловый спирт и мягкую питьевую или исправленную (подготовленную) воду. При производстве особых водок дополнительно применяют различные пряности, ароматические травы, свежие и сушеные плоды, ягоды, овощи. Различие вкусов, присущих водкам разных марок, обусловлено разнообразием исходного сырья, из которого получают спирт-ректификат, качеством воды, вспомогательным сырьем (добавками), а также степенью очистки сводно-спиртовой смеси. При производстве водки используют спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья высшей очистки и сортов «Экстра», «Люкс» и «Альфа» по ГОСТ 5962–2013 [2] и прозрачную, бесцветную, без посторонних вкуса и запаха воду

с жесткостью не более 1°Ж для естественной неумягченной воды и не более 0,2°Ж для исправленной воды.

Основные требования к показателям качества и безопасности водок и водок особых и соответствующие методы испытаний установлены в ГОСТ 12712–2013. Одним из показателей качества водок является крепость – объемная доля безводного ректификованного этилового спирта в процентах. Различают истинную и видимую крепость водок. В соответствии с определениями, приведенными в ГОСТ 33880–2016 [3], истинная крепость спиртного напитка, в том числе водки, это объемная доля безводного ректификованного этилового спирта в дистилляте, полученном после перегонки спиртного напитка. По требованиям ГОСТ 32098–2013 [4] истинная крепость водки должна быть указана на этикетке потребительской тары (бутылки с водкой). Видимой крепостью спиртного напитка называют объемную долю безводного ректификованного этилового спирта в спиртном напитке, установленную без предварительной перегонки. Видимую крепость определяют при производстве спиртных напитков для предварительной оценки крепости купажа. Общие требования к определению крепости водок, а также условия и процедура перегонки водок установлены в ГОСТ 32035–2013 [5].

В настоящей работе проведен анализ показателей точности измерений крепости водки, выполняемых различными методами по ГОСТ 32035–2013, по результатам межлабораторных сличительных испытаний.

Методы

Измерение объемной доли безводного этилового спирта после перегонки водок проводят ареометрическим методом по ГОСТ 32035–2013 или пикнометрическим методом по ГОСТ 3639–79 [6]; допускается также использование электронных измерительных устройств, основанных на различных принципах. В ГОСТ 32035–2013 установлены требования к повторяемости и воспроизводимости результатов измерений. В частности, расхождение между результатами измерений крепости в двух лабораториях, полученными ареометрическим или пикнометрическим методом, не должно превышать 0,15 % (предел воспроизводимости). Для ареометрического метода измерений в стандарте приведены границы абсолютной погрешности результатов измерений крепости, равные $\pm 0,1$ %. Установленные в стандарте значения показателей точности измерений крепости водок ареометрическим методом распространяются как на измерения видимой крепости, так и на измерения истинной крепости с предварительной перегонкой.

Для пикнометрического метода значение границ погрешности результатов измерений крепости приведено в ГОСТ 3639–79 и составляет $\pm 0,06$ %. С учетом того, что данный стандарт распространяется на водно-спиртовые растворы, измерения истинной крепости водок и водок особых пикнометрическим методом проводят после предварительной перегонки. В ГОСТ 32035–2013 приведены также пределы допускаемой погрешности измерений объемной доли этилового спирта в водно-спиртовых и многокомпонентных спиртосодержащих растворах после предварительной перегонки при использовании прибора «Денсимат-Алкомат» и денситометров ДМА 4500 и ДМА 5000, составляющие $\pm 0,04$ %. На основе сопоставления значений показателей точности методов измерений крепости водок можно сделать вывод о том, что эти значения не учитывают вклад в погрешность измерений, связанный с процедурой предварительной перегонки, т. е. являются заниженными.

Требования к компетентности испытательных лабораторий

Подтверждение способности лаборатории выполнять соответствующие измерения с требуемой точ-

ностью является одним из основных требований при аккредитации лаборатории в Национальной системе аккредитации.

В соответствии с Федеральным законом от 28.12.2013 № 412¹, критериями, установленными Приказом Федеральной службы по аккредитации от 30.05.2017 № 326², и требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 [7], система менеджмента любой испытательной лаборатории должна предусматривать как обязательный элемент участие в программах проверки квалификации или в других видах межлабораторных сличительных испытаний (далее – МСИ).

Проверка квалификации лаборатории – это организация, проведение и оценка качества результатов испытаний некоторого объекта по одним и тем же показателям в двух или более лабораториях в соответствии с заранее разработанной схемой.

Участие в проверке квалификации позволяет лаборатории:

- сопоставить свои результаты измерений с результатами других лабораторий, полученными по той же методике измерений;
- сравнить между собой результаты измерений, полученные по различным методикам измерений;
- получить независимую оценку качества результатов измерений внешней организацией.

Основные принципы организации проверок квалификации: добровольность, открытость, компетентность, независимость, отсутствие дискриминации и конфиденциальность.

Проведение межлабораторных сличительных испытаний

В 2019 г. ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, являющийся аккредитованным провайдером межлабораторных сличительных испытаний (аттестат аккредитации RA.RU.430158 от 23 сентября 2016 г.), провел два раунда МСИ по определению кажущейся и истинной

¹Об аккредитации в национальной системе аккредитации: Федер. закон Рос. Федерации от 28 декабря 2013 г. № 412-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 23 дек. 2013 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 25 дек. 2013 г. // Российская газета. 2013. 31 дек.

²Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации (с изменениями на 19 августа 2019 г.): Приказ Минэкономразвития России от 30 мая 2017 № 326: Зарегистрировано в Минюсте России 30 июля 2014 № 33362 // Российская газета. 27 августа 2014 г., № 193(6465).

крепости водки. Основной целью МСИ была проверка квалификации лабораторий-участников.

Контрольные образцы

В качестве контрольных образцов при проведении МСИ были использованы экземпляры партий № 2 и № 3 ГСО 11142–2018 стандартного образца объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)³, разработанного ФГУП «УНИИМ».

В России выпускаются следующие близкие по составу стандартные образцы (далее – СО)⁴:

– ГСО 7969–2001 СО водных растворов этанола (комплект ВРЭ-1) выпускает ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург;

– ГСО 8789–2006 – СО состава водного раствора этанола (ВРЭ-2) выпускает ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург;

– ГСО 11106–2018/ГСО 11110–2018 стандартные образцы массовой концентрации этанола в водном растворе (набор ВЭР-1) выпускает ФГУП «УНИИМ», Екатеринбург.

СО ВЭР-2 отличается от вышеперечисленных СО по аттестуемой характеристике – объемная доля этанола в отличие от массовой концентрации.

По имеющимся сведениям, за рубежом аналогичные сертифицированные референтные материалы не выпускаются.

³ГСО 11142–2018 СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/493130>

⁴ГСО 7969–2001 СО состава водных растворов этанола (комплект ВРЭ-1) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392024>

ГСО 8789–2006 СО состава водного раствора этанола ВРЭ-2 // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391396>

ГСО 11106–2018/ 11110–2018 СО массовой концентрации этанола в водном растворе (набор ВЭР-1) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394972>

Требования к метрологическим характеристикам ГСО 11142–2018 приведены в табл. 1.

В соответствии с описанием типа СО предназначен для контроля точности результатов измерений объемной доли этанола в водке, водках особых и других водно-этанольных растворах. Стандартный образец может быть использован для градуировки, поверки и калибровки средств измерений содержания этанола в водке, водках особых и других водно-этанольных растворах.

Приготовление и характеристика материала СО

Материал стандартного образца представляет собой водный раствор спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ 5962–2013 или этилового спирта 95 % по ФС.2.1.0036.15 [8]. Приготовление материала СО проводили по документированной методике, разработанной на стадии предварительных испытаний, включающих эксперимент по оцениванию стабильности материала СО.

Объемная доля этанола (безводного этилового спирта) в материале СО составляет от 5 % до 65 % в зависимости от партии. При приготовлении материала СО используют деионизированную воду I степени очистки по ГОСТ Р 52501–2005 [9], в которую в зависимости от выпускаемой партии могут быть добавлены различные вещества, соответствующие составам водок особых.

При подготовке материала СО исходный этиловый спирт анализируют с целью установления следующих показателей:

- плотности при 20 °С;
- массовой доли воды;
- массовой концентрации токсичных микропримесей (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, изобутанола, изоамилола);
- объемной доли метанола;
- массовой концентрации свободных кислот;
- массовой концентрации сухого остатка.

Таблица 1. Требования к метрологическим характеристикам ГСО 11142–2018 СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)

Table 1. The requirements for metrological characteristics of the GSO 11142–2018 reference material of volume fraction of ethanol in aqueous solution (VER-2)

Аттестуемая характеристика СО, единица величины	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения СО при P = 0,95
Объемная доля этанола, %	От 5,00 до 65,00 включ.	± 0,3 %

Массовую долю воды в исходном этиловом спирте устанавливают методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру с использованием оборудования, входящего в состав ГЭТ 173-2013 Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах⁵.

Объемную долю метанола и массовые концентрации токсичных микропримесей в исходном этиловом спирте устанавливают газохроматографическим методом в соответствии с ГОСТ 30536–2013 [10] с использованием для градуировки хроматографа комплекта стандартных образцов состава токсичных микропримесей в этиловом спирте ГСО 8404–2003⁶.

Массовую концентрацию свободных кислот в исходном этиловом спирте устанавливают по ГОСТ 32036–2013 [11] методом визуального кислотно-основного титрования с применением стандартного образца состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216–81⁷.

Массовую концентрацию сухого остатка в исходном этиловом спирте определяют гравиметрическим методом по ГОСТ 31685–2012 [12].

Результаты всех предварительных измерений представляют собой средние значения не менее чем 10 единичных измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Материал СО готовили путем растворения в воде, в которую при необходимости внесены вкусовые добавки (сахар, пищевые кислоты и др.), навески этилового спирта, отобранной на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Воду и этиловый спирт предварительно выдерживают в термостате, поддерживающем температуру 20 °С с точностью до ±0,02 °С. Массу навески этилового спирта $m_{эс}$, необходимую для приготовления материала партии СО объемом $V_{со}$, рассчитывают по формуле

$$m_{эс} = \frac{\gamma_э \rho_э \rho_{эс} V_{со}}{(1 - \mu_в) \rho_{эс} - \sum_{i=1}^8 C_{пи} - \gamma_м \rho_м - C_с - C_к}, \quad (1)$$

⁵ГЭТ 173-2017 ГПЭ единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397857>

⁶ГСО 8404–2003 СО состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391777>

⁷ГСО 2216–81 СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393978>

где $\gamma_э$ – расчетное значение объемной доли этанола в материале партии СО, в долях единицы;

$\rho_{эс}$ – результат измерений плотности этилового спирта при 20 °С, в г/дм³;

$\rho_э$ – плотность этанола при 20 °С; $\rho_э = 789,2$ г/дм³;

$V_{со}$ – объем материала СО, в дм³;

$\mu_в$ – результат измерений массовой доли воды в этиловом спирте, в долях единицы;

$C_{пи}$ – массовая концентрация i -ой токсичной микропримеси (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, изобутанола, изоамилола) в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$\gamma_м$ – результат измерений объемной доли метанола в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в долях единицы;

$\rho_м$ – плотность метанола при 20 °С; $\rho_м = 791,8$ г/дм³;

$C_с$ – результат измерений массовой концентрации сухого остатка в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$C_к$ – результат измерений массовой концентрации свободных кислот в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, г/дм³.

Аттестованное значение объемной доли этанола в материале СО и соответствующие границы относительной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$ устанавливают по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления с учетом рекомендаций РМГ 93-2015 [13].

Аттестованное значение объемной доли этанола в материале СО (в долях единицы) рассчитывают по формуле

$$\gamma_{со} = \frac{m_{эс}}{\rho_э V_{со}} (1 - \mu_в) - \frac{m_{эс}}{\rho_э \rho_{эс} V_{со}} \left(\sum_{i=1}^8 C_{пи} + \gamma_м \rho_м + C_с + C_к \right). \quad (2)$$

Значения плотности и показателей состава спирта этилового, использованного в качестве исходного материала для партий 2 и 3 СО, представлены в табл. 2.

При оценивании границ погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$ учитывали вклады возможных погрешностей экспериментально определяемых величин, входящих в формулу (2).

Формула для расчета границ погрешности имеет вид

Таблица 2. Результаты измерений показателей состава спирта этилового, использованного при выпуске партии 2 и 3 ГСО 11142–2018 СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)

Table 2. The results of measurements of the composition of ethyl alcohol used in the production of the lots 2 and 3 of the GSO 11142–2018 reference material of volume fraction of ethanol in aqueous solution (VER-2)

Наименование показателя	Документ на методику измерений	Результат измерений и границы погрешности при P = 0,95
Плотность, г/дм ³	ГОСТ 18995.1–73	809,8 ± 2,3
1 Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегид), г/дм ³	ГОСТ 30536–2013	< 0,0005 (0,000328)
2 Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетат), г/дм ³		< 0,0005 (0,000144)
3 Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетат), г/дм ³		0
4 Массовая концентрация пропилового спирта (пропанол-1), г/дм ³		0
5 Массовая концентрация изопропилового спирта (пропанол-2), г/дм ³		0,00295 ± 0,00044
6 Массовая концентрация бутилового спирта (бутанол-1), г/дм ³		0
7 Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанол), г/дм ³		0
8 Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанол), г/дм ³		0
Объемная доля метилового спирта (метанол), доли единицы		0,000117 ± 0,000012
Массовая концентрация сухого остатка, г/дм ³	ГОСТ 31685–2012	< 1 (0,86)
Массовая концентрация свободных кислот, г/дм ³	ГОСТ 32036–2013	0,0073 ± 0,0013

$$\begin{aligned}
 \Delta(\gamma_{\text{co}}) = & \pm \sqrt{\left(\frac{m_{\text{эс}}}{\rho_{\text{э}} V_{\text{co}}} \cdot \Delta(\mu_{\text{в}}) \right)^2 + \left(\frac{(1 - \mu_{\text{в}}) \rho_{\text{эс}} - \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{пи}} + \gamma_{\text{м}} \rho_{\text{м}} + C_{\text{с}} + C_{\text{к}} \right)}{\rho_{\text{э}} \rho_{\text{эс}} V_{\text{co}}} \cdot \Delta(m_{\text{эс}}) \right)^2 +} \\
 & + \left(\frac{m_{\text{эс}} \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{пи}} + \gamma_{\text{м}} \rho_{\text{м}} + C_{\text{с}} + C_{\text{к}} \right)}{\rho_{\text{э}} \rho_{\text{эс}}^2 V_{\text{co}}} \Delta(\rho_{\text{эс}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{эс}} \left((1 - \mu_{\text{в}}) \rho_{\text{эс}} - \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{пи}} + \gamma_{\text{м}} \rho_{\text{м}} + C_{\text{с}} + C_{\text{к}} \right) \right)}{\rho_{\text{э}} \rho_{\text{эс}} V_{\text{co}}^2} \Delta(V_{\text{co}}) \right)^2 +} \\
 & + \left(\frac{m_{\text{эс}} \rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{э}} \rho_{\text{эс}} V_{\text{co}}} \Delta(\gamma_{\text{м}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{эс}}}{\rho_{\text{э}} \rho_{\text{эс}} V_{\text{co}}} \right)^2 \cdot \left(\sum_{i=1}^8 \Delta^2(C_{\text{пи}}) + \Delta^2(C_{\text{с}}) + \Delta^2(C_{\text{к}}) \right) \quad (3)
 \end{aligned}$$

где $\Delta(\mu_{\text{в}})$ – граница абсолютной погрешности при P = 0,95 измерений массовой доли воды в этиловом спирте, в долях единицы;

$\Delta(m_{\text{эс}})$ – граница абсолютной погрешности при P = 0,95 определения массы этилового спирта, отобранной для приготовления материала СО, в г;

$\Delta(V_{\text{co}})$ – граница абсолютной погрешности при P = 0,95 измерений объема материала СО с помощью мерной колбы вместимостью 1 дм³, в дм³;

$\Delta(C_{\text{пи}})$ – граница абсолютной погрешности при P = 0,95 измерений массовой концентрации i-ой токсичной микропримеси в этиловом спирте без пересчета

на безводный спирт, в г/дм³;

$\Delta(\gamma_m)$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ измерений объемной доли метанола в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в долях единицы;

$\Delta(C_{\text{с}})$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ измерений сухого остатка в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$\Delta(C_{\text{к}})$ – граница абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободных кислот в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³.

Если результат измерений массовой концентрации токсичной микропримеси $C_{\text{пи}}$ был ниже значения нижней границы диапазона измерений $C_{\text{ни}}$ – по применяемой методике, границы погрешности массовой концентрации такого компонента рассчитывали по формуле

$$\Delta(C_{\text{пи}}) = \sqrt{(\Delta(C_{\text{ни}}))^2 + C_{\text{ни}}^2}, \quad (4)$$

где $C_{\text{ни}}$ – значение нижней границы диапазона измерений массовой концентрации i -й токсичной микропримеси по применяемой методике;

$\Delta(C_{\text{ни}})$ – граница абсолютной погрешности измерений при значении массовой концентрации i -й токсичной микропримеси, равной $C_{\text{ни}}$.

В аналогичных случаях таким же образом рассчитывали границу погрешности массовой концентрации сухого остатка и массовой концентрации свободных кислот.

Поскольку материал СО представляет собой раствор, составляющую погрешности от неоднородности приняли равной нулю. На стадии разработки СО был проведен специальный эксперимент по оцениванию стабильности объемной доли этанола в экземплярах СО в течение предполагаемого срока годности (1 год). Стабильность оценивали по результатам измерений объемной доли этанола в экземплярах опытной партии СО. В течение времени эксперимента экземпляры опытной партии хранили упакованными в помещении лаборатории при комнатной температуре. С интервалом в 30–40 дней в течение 9 месяцев проводили измерения объемной доли этанола в одном из экземпляров СО, отобранном случайным образом. Измерения проводили пикнометрическим методом по ГОСТ 3639–79. Обработка результатов измерений, выполненная в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO Guide 35–2015 [16], показала отсутствие значимой погрешности от нестабильности. При оценивании границ погрешности аттестованного значения СО составляющую погрешности от нестабильности приняли равной нулю.

Полученные результаты

Аттестованные значения объемной доли этанола в материале партий СО, подготовленных для двух раундов МСИ, были равны и составляли 38,85 %, границы относительной погрешности аттестованных значений СО при вероятности $P = 0,95$ равны $\pm 0,3$ %.

Целью проведения первого раунда МСИ (МСИ 251-ПП. ВДК.Креп-01/2019) была проверка квалификации лабораторий-участников по определению кажущейся крепости водки. Материал партии № 2 ГСО 11142-2018 представлял собой водно-этанольный раствор без добавок. Материалом партии № 3 ГСО 11142-2018, использованной для проведения второго раунда МСИ (МСИ 251-ПП. ВДК.Креп-02/2019), являлся водно-этанольный раствор, дополнительно содержащий сахар и лимонную кислоту. В первом раунде приняли участие 11 лабораторий, аккредитованных в Национальной системе аккредитации. Все участники раунда провели измерения крепости ареометрическим методом. Во втором раунде МСИ приняли участие 10 лабораторий, при этом одна лаборатория проводила измерения с применением электронного измерительного устройства денситометрическим методом.

Точность результатов измерений, полученных участниками раундов МСИ, оценивали в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 [15] по числу E_n , которое рассчитывали по формуле

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}, \quad (5)$$

где x – результат измерений крепости материала контрольного образца, полученный лабораторией-участником;

X – приписанное значение крепости материала контрольного образца;

U_{lab} – расширенная неопределенность результата участника с коэффициентом охвата 2;

U_{ref} – расширенная неопределенность приписанного значения крепости материала контрольного образца с коэффициентом охвата 2.

Приписанное значение крепости материала контрольного образца (%) принимали равным соответствующему аттестованному значению СО, величину U_{ref} принимали равной верхней границе погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, равной 0,12 %. Величину U_{lab} принимали равной верхней границе погрешности результатов измерений, установленной в ГОСТ 32035-2013 – 0,1 % для результатов, полученных ареометрическим методом, и 0,04 % для результата, полученного денситометрическим методом.

– как неудовлетворительное, если число E_n по абсолютной величине превышало 1,0.

нарушений, планирования и проведения корректирующих мероприятий.

Проведенные раунды МСИ показали, что лаборатории-участники получили преимущественно удовлетворительные результаты измерений контролируемых показателей, что свидетельствует о высоком уровне технической компетентности.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи*

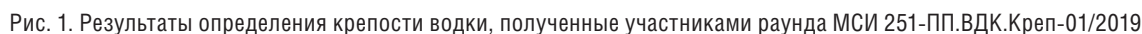


Fig. 1. The results of the determination of ABV in vodka obtained by the participants of interlaboratory comparisons round 251-PP. VDK.Krep-01/2019

1. ГОСТ 12712–2013 Водки и водки особые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
2. ГОСТ 5962–2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
3. ГОСТ 33880–2016 Напитки спиртные. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.
4. ГОСТ 32098–2013 Водки и водки особые, изделия ликероводочные и ликеры. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.

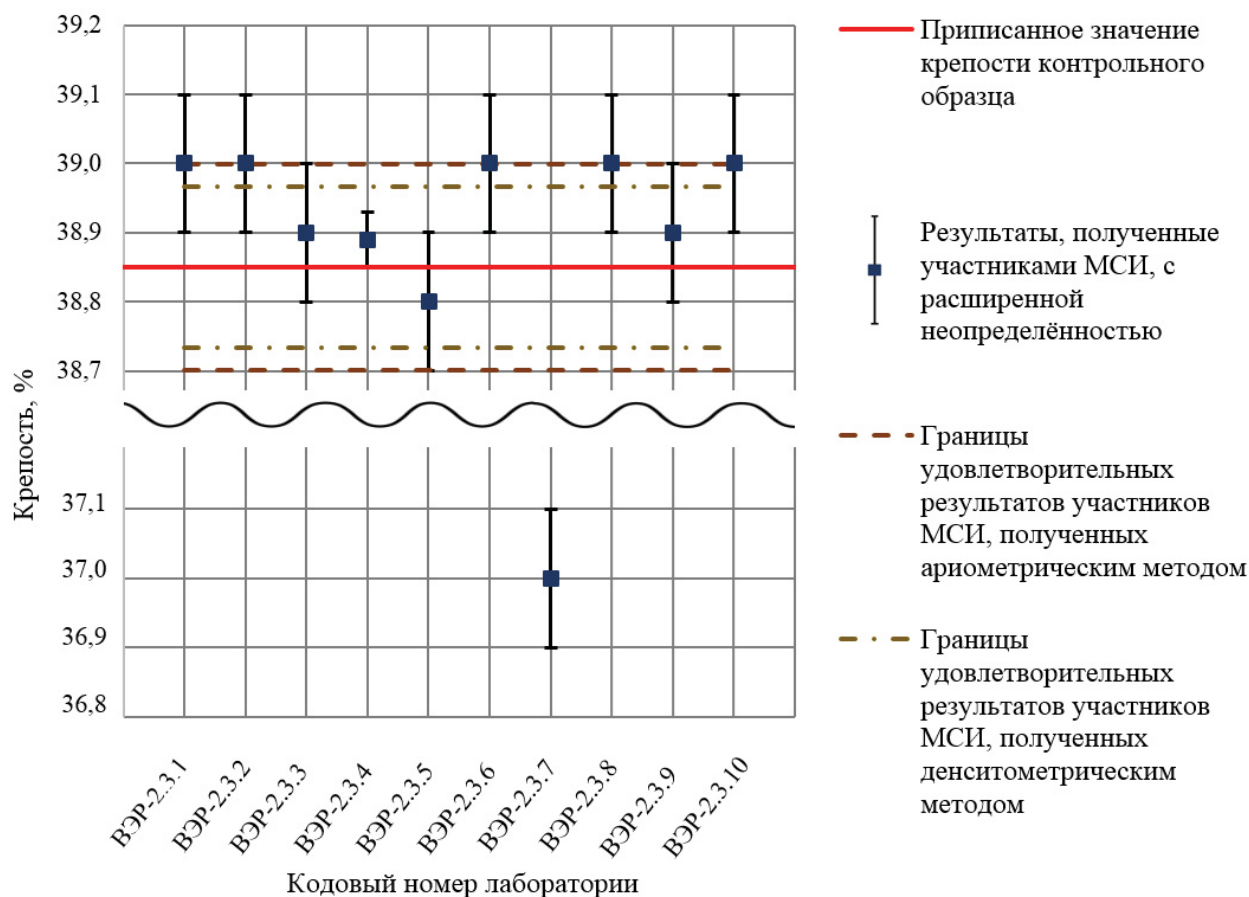


Рис. 2. Результаты определения крепости водки, полученные участниками раунда МСИ 251-ПП.ВДК.Креп-02/2019

Fig. 2. The results of the determination of ABV in vodka obtained by the participants of interlaboratory comparisons round 251-PP. VDK.Krep-02/2019

5. ГОСТ 32035–2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.
6. ГОСТ 3639–79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 12 с.
7. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019. 25 с.
8. ФС.2.1.0036.15 Спирт этиловый 95 %, 96 % // Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. 2018. т. III. С. 4804–4810.
9. ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.
10. ГОСТ 30536–2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.
11. ГОСТ 32036–2013 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.
12. ГОСТ 31685–2012 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Метод определения массовой концентрации сухого остатка. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
13. РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2014. 34 с.
14. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 59 с.
15. ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.

REFERENCE

1. GOST 12712–2013 Vodkas and special vodkas. General specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
2. GOST 5962–2013 Rectified ethyl alcohol from edible raw material. Specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 8 p. (In Russ.).
3. GOST 33880–2016 Spirits. Terms and definitions. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 12 p. (In Russ.).
4. GOST 32098–2013 Vodkas and special vodkas, liqueur and vodka products. Packing, marking, transportation and storage. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
5. GOST 32035–2013 Vodkas and special vodkas. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 27 p. (In Russ.).
6. GOST 3639–79 Water-alcohol solutions. Methods for the determination of the ethyl alcohol content. IPK Izdatel'stvo standartov Publ., Moscow, 2004. 12 p. (In Russ.).
7. GOST ISO/IEC17025–2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Standartinform Publ., Moscow, 2019. 25 p. (In Russ.).
8. FS.2.1.0036.15 Spirt etilovyi 95 %, 96 % [Ethyl alcohol 95 %, 96 %]. In Gosudarstvennaia farmakopeia Rossiiskoi Federatsii [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. XIV edition. 2018. Vol. III. pp. 4804. (In Russ.).
9. GOST R52501–2005 Water for analytical laboratory use. Specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
10. GOST 30536–2013 Vodka and ethanol from food raw material. Gas-chromatographic express-method for determination of toxic microadmixture content. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 20 p. (In Russ.).
11. GOST 32036–2013 Ethanol from food raw material. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 27 p. (In Russ.).
12. GOST 31685–2012 Ethanol from food raw material. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
13. RMG 93-2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 34 p. (In Russ.).
14. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 59 p. (In Russ.).
15. GOST ISO/IEC17043–2013 Conformity assessment. General requirements for proficiency testing. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 32 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горяева Людмила Ивановна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Фаткулина Эльвира Касимовна – старший инженер Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Щукина Евгения Павловна – инженер Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: ShchukinaEP@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lyudmila I. Goryaeva – PhD (Chem.), leading researcher UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation

Elvira K. Fatkulina – senior engineer, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation

Eugenia P. Shchukina – engineer, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation
e-mail: ShchukinaEP@uniim.ru