ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53585— 2009

СОКИ И СОКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Определение стабильных изотопов водорода методом масс-спектрометрии

Издание официальное

БЗ 12—2009/940

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств» Министерства образования Российской Федерации (ГОУ ВПО «МГУПП»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 93 «Продукты переработки фруктов, овощей и грибов»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 895-ст

4 В настоящем стандарте учтены нормативные положения следующих международных (региональных) стандартов:

- CODEX-STAN 247—2005 «Единый стандарт на фруктовые соки и нектары» (CODEX-STAN 247—2005 «Codex general standard for fruit juices and nectars») в части требований к обеспечению качества, подлинности, необходимого состава и методов оценки показателей соков и нектаров;
- ENV 12142:1996 «Соки фруктовые и овощные. Определение соотношения стабильных изотопов водорода ($^2H/^1H$) в водной фракции фруктовых соков. Метод с применением масс-спектрометрии изотопных соотношений» [ENV 12142:1996 «Fruit and vegetable juices — Determination of the stable hydrogen isotope ratio ($^2H/^1H$) of water from fruit juices — Method using isotope ratio mass spectrometry»]

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

© Стандартинформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения, обозначения и сокращения 2
4 Сущность метода 2
5 Отбор и подготовка проб 2
6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы, стандартные вещества и растворы 3
7 Проведение определения 4
8 Обработка результатов измерений 6
9 Метрологические характеристики метода 6
10 Требования безопасности 7
11 Протокол испытаний 7
Приложение А (справочное) Результаты эксперимента по оценке точности метода определения изотопного состава водорода δD_{SMOW} 8
Приложение Б (справочное) Схема микродистилляции воды из пробы 9
Библиография 10

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СОКИ И СОКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Определение стабильных изотопов водорода методом масс-спектрометрии

Juices and juice products. Identification.
Determination of stable hydrogen isotopes by mass-spectrometry method

Дата введения — 2011—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на соки и соковую продукцию, в том числе для детского питания, и устанавливает применяемый для целей идентификации и определения подлинности продукции метод определения изотопного состава водорода ($^2H/^1H$) в водной фазе продуктов с применением масс-спектрометрии стабильных изотопов.

Изотопный состав водорода анализируемого продукта относительно международного стандарта SMOW характеризует величина δD_{SMOW}, выраженная в промилле.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) 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—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 51398—99 Консервы. Соки, нектары и сокосодержащие напитки. Термины и определения

ГОСТ Р 53137—2008 Соки и соковая продукция. Идентификация. Общие положения

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

Издание официальное

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

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 12162—77 Двуокись углерода твердая. Технические условия

ГОСТ 26313—84 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб

ГОСТ 26671—85 Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-181) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — 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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 Термины, определения, обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены термины по нормативным правовым актам Российской Федерации, ГОСТ Р 51398 и по [1], а также следующий термин с соответствующим определением.

3.1.1 **изотопный состав водорода:** Величина δD_{SMOW}, выраженная в промилле, представляющая собой отклонение от международного стандарта SMOW и характеризующая относительную распространенность изотопов данного элемента, выражаемую обычно в виде отношения распространенных изотопов водорода с атомной массой 2 к редким изотопам водорода с атомной массой 1 ($^2H/^1H$ или $D/^1H$).

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения и обозначения:

промилле (‰) — одна тысячная доля числа или 1/10 процента;

$^2H/^1H$ — изотопное соотношение (соотношение изотопов водорода с атомными массами 2 и 1 в исследуемой пробе);

δD_{SMOW} — изотопный состав водорода относительно международного стандарта SMOW, в промилле;

IRMS/SIRA — масс-спектрометрия изотопных соотношений/анализ соотношений стабильных изотопов (Isotope Ratio Mass Spectrometry/Stable Isotope Ratio Analysis);

SMOW — международный стандарт изотопного состава среднеокеанической воды (Standard Mean Ocean Water);

SLAP — международный стандарт изотопного состава воды из атмосферных осадков Антарктиды (Standard Light Antarctica Precipitation);

GISP — международный стандарт изотопного состава воды из атмосферных осадков ледяного покрова Гренландии (Greenland Ice Sheet Precipitation);

МАГАТЭ — Международное агентство по атомной энергии (International Atomic Energy Agency);

g — ускорение свободного падения (g = 9,81 м/с^2).

4 Сущность метода

Изотопный состав водорода воды δD_{SMOW} определяют методом масс-спектрометрии стабильных изотопов, основанным на одновременном измерении масс 2 ($^1H_2$) и 3 ($^1H^2H$) газообразного водорода, полученного путем восстановления воды из анализируемой пробы.

5 Отбор и подготовка проб

5.1 Отбор проб — по ГОСТ 26313, подготовка проб — по ГОСТ 26671.

6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы, стандартные вещества и растворы

6.1 Химические реактивы, стандартные вещества и растворы

6.1.1 Водород с объемной долей основного вещества не менее 99,995 % в газовом баллоне, снабженном соответствующим редуктором давления.

6.1.2 Вода по стандарту SMOW категории МАГАТЭ[1)].

6.1.3 Вода по стандарту SLAP категории МАГАТЭ[1)].

6.1.4 Катализатор — цинк металлический по ГОСТ 3640.

6.1.5 Двуокись углерода твердая по ГОСТ 12162.

6.1.6 Кислота азотная по ГОСТ 4461.

6.1.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118.

6.1.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.2 Средства измерений и оборудование

6.2.1 Масс-спектрометр IRMS/SIRA для анализа стабильных изотопов.

Для проведения анализа может быть использован масс-спектрометр для измерения соотношений стабильных изотопов любой модели и изготовителя аналитического оборудования.

Конструктивные характеристики масс-спектрометра должны обеспечивать получение данных об изотопном составе водорода δD_{SMOW} в диапазоне природных вариаций $\delta \leq 0{,}4$ ‰.

Масс-спектрометр IRMS/SIRA включает:

1) двойной коллектор, обеспечивающий одновременное измерение ионов с массами 2 и 3;

2) систему двойного напуска, обеспечивающую ввод стандартного газа — водорода и водорода, полученного из пробы, в масс-спектрометр или специализированные системы подготовки пробы, работающие в потоке газа-носителя гелия, например, элементный анализатор (пиролизатор), газовый хроматограф, прочие универсальные и адаптированные системы, позволяющие проводить количественное выделение воды из анализируемой пробы и дальнейшее восстановление водорода данной воды с последующим вводом образовавшегося водорода в масс-спектрометр IRMS/SIRA через интерфейсные устройства, обеспечивающие независимую подачу анализируемой пробы и стандартного водорода в масс-спектрометр IRMS/SIRA через систему игольчатого натекателя, что позволяет избежать изотопного фракционирования (при применении внутрипоточной системы рекомендуется использовать в определении вторичный стандарт)[2)];

3) электронную систему компенсации для расчета и исключения количества $^1H_3^+$ ионов ($^1H_3^+$-фактор), которые образуются в масс-спектрометре в ходе измерения и детектируются вместе с ионами $^1H^2H$ при массе 3. Фактор влияния $^1H_3^+$ ионов должен быть менее 10 млн$^{-1}$/нА при его стабильности не хуже, чем 0,03 млн$^{-1}$/нА/ч.

6.2.2 Весы по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания ± 0,1 мг.

6.2.3 Пипетки 1-2-1, 1-2-5, 1-2-10 2-го класса точности по ГОСТ 29169.

6.2.4 Пипетки градуированные 1-2-2-25 по ГОСТ 29227 или дозаторы пипеточные с аналогичными или изменяемыми объемами доз с относительной погрешностью дозирования ± 1 %, или импортные с аналогичными характеристиками.

6.2.5 Дозаторы автоматические или пипетки стеклянные градуированные с подходящим интервалом дозирования и известной точностью дозирования.

[1)] «Международное агентство по атомной энергии», Австрия, Вена, P.O. Box 100, Wagramer Strasse 5, A-1400.

[2)] Допускается использование специальных интерфейсных устройств, находящихся в продаже и осуществляющих ввод газообразной двуокиси углерода в масс-спектрометр IRMS/SIRA. Интерфейсные устройства должны обеспечивать соблюдение условий определения и воспроизведения результатов, установленных настоящим стандартом. В качестве устройства для изотопного уравновешивания может быть использовано оборудование «GasBench» (Thermo Scientific), устройство пиролитическое типа «EA/TC», «Flash HT» или «H-Device» (Thermo Scientific). В качестве измерительного оборудования могут быть использованы изотопные масс-спектрометры IRMS/SIRA модельного ряда «Delta V» (Thermo Scientific). Указанное оборудование является рекомендуемым для применения. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение этого оборудования.

6.2.6 Емкости[1] для анализируемой пробы и воды по SMOW и SLAP из боросиликатного стекла вместимостью 10 см^3, снабженные герметичной укупоркой с вентилем и штуцером для соединения с масс-спектрометром IRMS/SIRA.

6.2.7 Насос вакуумный

Насос вакуумный, обеспечивающий создание в вакуумной емкости по 6.2.6 пониженного давления не более 0,13 Па.

6.2.8 Центрифуга

Центрифуга лабораторная, обеспечивающая ускорение 1400 g.

Примечание — Число оборотов ротора a, необходимое для достижения заданного центробежного ускорения, рассчитывают по формуле

$$a = 11{,}18\, r \left(\frac{n}{1000}\right)^2, \qquad (1)$$

где 11,18 — коэффициент;

r — радиус от центра оси центрифуги до нижней точки стакана для центрифугирования, находящегося в работающей центрифуге (до крайней точки держателя для стакана в угловом роторе), согласно техническому паспорту на оборудование (ротор), см;

n — число оборотов ротора в минуту.

Допускается применение центрифуг с автоматическим определением необходимого числа оборотов ротора в зависимости от заданного центробежного ускорения.

6.2.9 Стаканы для центрифугирования вместимостью 50 см^3.

6.2.10 Емкости[1], [2] из специального стекла с повышенной термической стойкостью (до 200 °С) с герметичной укупоркой, снабженной вентилем и штуцером для соединения с вакуумным насосом, для предварительной подготовки цинка.

6.2.11 Емкости[1], [2] из специального стекла с повышенной термической стойкостью (до 500 °С) с герметичной укупоркой, снабженной вентилем и штуцером, для проведения реакции восстановления воды.

6.2.12 Устройство лабораторное[2], оснащенное измерителем температуры, для нагрева емкостей по 6.2.10 и 6.2.11 в интервале температур от 150 °С до 500 °С.

6.2.13 Система лабораторная для микродистилляции воды[2], конструкция которой соответствует схеме, представленной на рисунке Б.1 приложения Б.

6.2.14 Микрошприцы (для дозирования).

Допускается использование других средств измерений с метрологическими характеристиками и лабораторного оборудования с техническими характеристиками, не уступающими перечисленным выше.

7 Проведение определения

7.1 Условия проведения определения

Пробу анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (подраздел 3.14) и ГОСТ Р ИСО 5725-2.

При подготовке и проведении определения должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от 10 °С до 25 °С включ.;
- относительная влажность воздуха от 40 % до 70 % включ.

---

[1] В качестве емкостей для пробы и стандартов воды могут быть использованы емкости из боросиликатного стекла марок «Schott Duran», «Arc International», «Pyrex» или «Symax». Указанные примеры оборудования рекомендуются для применения. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение этого оборудования.

[2] Допускается использование специальных систем, находящихся в продаже, для подготовки проб для определения соотношения стабильных изотопов водорода в продуктах органического происхождения методом IRMS/SIRA-масс-спектрометрии. Для проведения реакции изотопного уравновешивания может быть использовано устройство «GasBench» (Thermo Scientific), устройство пиролитическое типа «EA/TC», «Flash HT» или «H-Device» (Thermo Scientific). Системы подготовки проб должны обеспечивать соблюдение условий определения и воспроизведения результатов, установленных настоящим стандартом. Указанное оборудование рекомендуется для применения. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что стандарт устанавливает обязательное применение этого оборудования.

7.2 Подготовка катализатора

В химический стакан вместимостью 25 см^3 вносят около 0,3 г цинка. Цинк в химическом стакане промывают 10 см^3 концентрированной азотной или соляной кислоты, затем дистиллированной водой. Воду сливают, цинк осторожно высушивают и переносят в емкость по 6.2.10 для дегазации. Емкость герметично закрывают, помещают в устройство для нагрева по 6.2.12. Штуцер емкости соединяют с вакуумным насосом. Емкость с цинком нагревают до температуры 180 °С, включают вакуумный насос и проводят дегазацию в течение 30—40 мин при установленной температуре [2].

7.3 Предварительная обработка анализируемой пробы

25 мл сока или соковой продукции (нектар, сокосодержащий напиток, морс, мякоть, клетки, ароматобразующее вещество) вносят с помощью автоматического дозатора или стеклянной пипетки в стакан для центрифугирования. В случае концентрированной соковой продукции (концентрированный сок, концентрированное пюре, концентрированный морс, концентрированные ароматобразующие вещества) 25 г пробы взвешивают на лабораторных весах в стакане для центрифугирования. В лабораторной центрифуге проводят центрифугирование пробы в течение 10 мин при ускорении 1400 g.

Надосадочную жидкость используют в дальнейшем определении.

7.4 Микродистилляция воды из пробы

Микродистилляцию проводят для отделения воды анализируемой пробы от содержащихся в ней органических соединений (сахаров, кислот, жиров). Микродистилляция является важным и неотъемлемым этапом определения. При восстановлении воды из необработанной анализируемой пробы в реакции с цинком образуется водород с иным содержанием дейтерия, что приводит к недостоверным результатам. Для количественного учета выделенной воды из анализируемой пробы микродистилляцию проводят в лабораторной системе по 6.3.10, конструкция которой соответствует схеме, приведенной на рисунке Б.1 приложения Б. Система через вентили *II* и *III* соединена с вакуумным насосом и емкостью для восстановления воды по 6.2.11.

Перед началом микродистилляции закрывают вентили *I* и *III*, затем в лабораторной системе с помощью вакуумного насоса создают пониженное давление около 0,13 Па, после чего закрывают вентиль *II*. Реактор системы, заполненный кварцевым волокном и находящийся перед вентилем *I*, нагревают до температуры около 100 °С. После достижения заданной температуры в реактор через мембранную перегородку *2* с помощью микрошприца вводят 10 мкл надосадочной жидкости, полученной по 7.3. Выдерживают систему в течение 5—8 мин для охлаждения анализируемой пробы до температуры не выше минус 78 °С и сбора воды в ловушке *5*. После охлаждения открывают вентиль *II* для удаления из системы остаточных газов. Открывают вентиль *III* и последовательно закрывают вентили *II* и *I*. Удаляют из системы емкость *6* для охлаждения ловушки, заменяя ее на водяную баню для нагрева ловушки до температуры около 100 °С. Вода, которая испаряется из ловушки *5*, поступает через открытый вентиль *III* в емкость для восстановления *11* (см. 6.2.11). Процесс испарения воды из ловушки *5* продолжают в течение 10 мин. После завершения микродистилляции закрывают вентиль *III* и отсоединяют емкость для восстановления воды от системы.

7.5 Восстановление воды из анализируемой пробы

Емкость по 6.2.11 с подготовленным по 7.2 катализатором — цинком и водой, полученной в результате микродистилляции по 7.4, помещают в устройство по 6.2.12 и нагревают до температуры 450—455 °С. Восстановление проводят в течение 30—60 мин при указанной температуре. Образующийся водород собирают в емкости по 6.2.6, соединенной с емкостью для восстановления. После завершения процесса закрывают вентиль емкости по 6.2.6, отсоединяют ее от емкости для восстановления и соединяют с системой напуска масс-спектрометра IRMS/SIRA.

7.6 Определение соотношения изотопов

Определение соотношения изотопов $^2H/^1H$ в водороде, полученном по 7.3—7.5, проводят на масс-спектрометре IRMS/SIRA с использованием стандартного газа — водорода. Полученные данные представляют в виде величины изотопного состава водорода δD_{SMOW}. При необходимости изотопный состав водорода рассчитывают по *8*.

7.7 Калибровка

Калибровку с применением газообразного водорода, используемого в качестве стандартного газа, проводят по стандартам воды SMOW и SLAP. Определение соотношения изотопов, выражаемых величинами δD_{SMOW} и δD_{SLAP}, проводят по 7.4—7.6.

8 Обработка результатов измерений

8.1 Расчет изотопного состава водорода проводят с применением воды по SMOW и SLAP.

Расчет изотопного состава водорода δD (δD_{SMOW}), ‰, в анализируемой пробе с учетом стандарта SMOW проводят по формуле

$$\delta D = \frac{\delta_{пр} - \delta_{SMOW}}{\delta_{SMOW} - \delta_{SLAP}} 428, \quad (2)$$

где $\delta_{пр}$ — изотопный состав водорода пробы ($\delta D_{пр}$);

δ_{SMOW} — изотопный состав водорода по стандарту SMOW (δD_{SMOW});

δ_{SLAP} — изотопный состав водорода по стандарту SLAP (δD_{SLAP}).

Установленная величина δD_{SLAP} в воде по стандарту SLAP составляет минус 428 ‰ SMOW [3].

8.2 Результаты определения изотопного состава водорода δD_{SMOW} применяют в соответствии с ГОСТ Р 53137 и при подтверждении соответствия, в том числе при идентификации, установлении подлинности соков и соковой продукции.

9 Метрологические характеристики метода

Основные метрологические характеристики метода приведены в приложении А.

9.1 Предел повторяемости (сходимости)

Абсолютное расхождение между двумя отдельными результатами, полученными одним сотрудником для одной и той же пробы и на одном и том же оборудовании за наименьший интервал времени, не должно превышать предел повторяемости (сходимости) r более чем в 5 % случаев.

Установленные значения предела повторяемости (сходимости) составляют:

- для апельсинового сока r = 3,69 ‰;
- яблочного сока r = 3,95 ‰;
- воды по GISP r = 3,47 ‰;
- лабораторной воды r = 3,21 ‰.

9.2 Предел воспроизводимости

Абсолютное расхождение между двумя отдельными результатами, полученными в двух разных лабораториях для одной и той же пробы, не должно превышать предел воспроизводимости R более чем в 5 % случаев.

Установленные значения предела воспроизводимости составляют:

- для апельсинового сока R = 8,06 ‰;
- яблочного сока R = 8,98 ‰;
- воды по GISP R = 6,94 ‰;
- лабораторной воды R = 6,24 ‰.

9.3 Прецизионность метода

Под прецизионностью метода понимают характеристику измерения, отражающую степень близости его результатов к истинному значению измеряемой величины.

Количественной мерой прецизионности служит величина стандартного отклонения повторяемости (сходимости) для n = 10, где n — число измерений одной пробы стандартного газа — водорода по 6.1.1.

Стандартное отклонение s_r рассчитывают по формуле

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n-1}[(y_1 - \overline{y}_n)^2 + (y_2 - \overline{y}_n)^2 + \ldots + (y_n - \overline{y}_n)^2]}, \quad (3)$$

где n — число измерений;

$y_1, y_2, \ldots y_n$ — результаты измерений;

$\overline{y}_n$ — среднеарифметическое результатов измерений.

Среднеарифметическое результатов измерений $\overline{y}_n$ рассчитывают по формуле

$$\overline{y}_n = \frac{1}{n}(y_1 + y_2 + \ldots + y_n). \quad (4)$$

9.4 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3) с применением контрольных карт Шухарта. Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (подраздел 4.2) и ГОСТ Р 8.563 (пункт 7.1.1).

10 Требования безопасности

При работе на масс-спектрометре IRMS/SIRA следует соблюдать:

- правила эксплуатации устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [4];
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.018, ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует проводить в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

К работе на масс-спектрометре IRMS/SIRA допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника, владеющие техникой масс-спектрометрического анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

Требования к безопасности распространяются на средства измерения, применяемые для целей настоящего стандарта, с метрологическими характеристиками, не уступающими перечисленным в разделе 6.

11 Протокол испытаний

В протоколе испытаний приводят:

- ссылку на настоящий метод;
- вид, происхождение и название пробы;
- способ и дату отбора пробы;
- дату поступления и анализа пробы;
- результаты определения;
- причины отклонений в процедуре определения от установленных условий (при наличии).

Приложение А
(справочное)

Результаты эксперимента по оценке точности метода определения изотопного состава водорода δD_{SMOW}*

Таблица А.1 — Результаты эксперимента по оценке точности метода определения изотопного состава водорода δD_{SMOW}

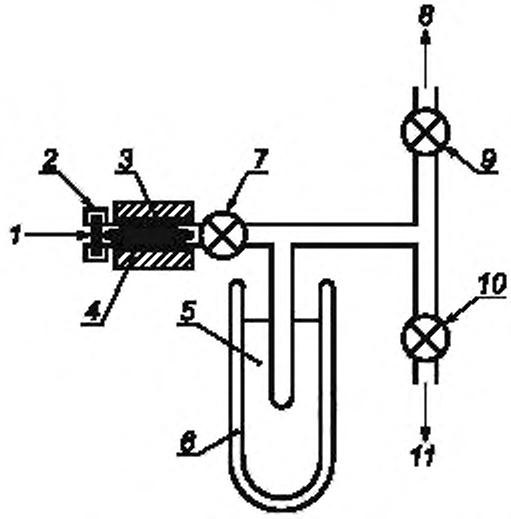
Наименование показателя	Проба			
	Апельсиновый сок	Яблочный сок	Вода по GISP	Лабораторная вода
Количество лабораторий, исключенных из эксперимента по оценке точности после его завершения	0	0	0	0
Количество лабораторий, оставшихся в эксперименте по оценке точности после его завершения	12	12	10	12
Количество подтвержденных результатов	35	36	30	36
Среднеарифметическое значение $\bar{y}$, ‰	2,53	–26,22	–189,88	–46,13
Стандартное отклонение повторяемости (сходимости) s_r, ‰	1,30	1,40	1,23	1,13
Относительное стандартное отклонение повторяемости (сходимости) RSD_r, %	51,47	5,33	0,12	1,92
Предел повторяемости (сходимости) r, ‰	3,69	3,95	3,47	3,21
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, ‰	2,53	2,85	2,12	1,89
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	100	10,9	1,12	4,10
Предел воспроизводимости R, ‰	8,06	8,98	6,94	6,24
Примечание — Не выявлено зависимости между величинами r, R и $\bar{y}$.				

* Результаты, представленные в таблице А.1, получены в рамках эксперимента по оценке точности, проведенного в 1993 г. на четырех пробах в 12 лабораториях под руководством Рабочей группы № 1 Технического комитета по стандартизации ТК 174 Европейского комитета по стандартизации CEN согласно международным стандартам ИСО 5725 [5].

Приложение Б
(справочное)

Схема микродистилляции воды из пробы

Б.1 Лабораторная система для микродистилляции воды из пробы соков и соковой продукции приведена на рисунке Б.1.



1 — инъекция пробы, *2* — мембранная перегородка; *3* — наполнитель из кварцевого волокна, *4* — нагревательная рубашка (электронагрев или нагрев горячей водой до температуры около 100 °С); *5* — ловушка для воды; *6* — емкость с твердой двуокисью углерода для охлаждения ловушки *5*; *7* — вентиль I, *8* — к вакуумному насосу (п. 6.2.7), *9* — вентиль II; *10* — вентиль III, *11* — к емкости для восстановления воды (п. 6.2 11)

Рисунок Б.1

Библиография

[1] Свод правил для оценки качества фруктовых и овощных соков Ассоциации промышленности соков и нектаров из фруктов и овощей Европейского союза (Свод правил AIJN) (издание на русском языке). — М.. Нововита. — 2004

[2] M.L. Coleman, T.J. Shepherd, J.J. Durham, J.E. Rouse, G.R. Moore «Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis»//Analytical chemistry.— 1982.— № 54,— p. 993—995

[3] R. Confianti «Standards for stable isotope measurements in natural compounds»//Nature.— 1978.— № 271.— p. 534—536

[4] ПБ 03-576—2003 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Госгортехнадзор России. М.: ГУП «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2003

[5] ИСО 5725 (Части 1—6) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

УДК 664.863.001.4:006.354 ОКС 67.160.20 Н59 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: соковая продукция, соковая продукция для детского питания, соки, нектары, сокосодержащие напитки, морсы, пюре, мякоть, клетки, ароматобразующие вещества, стабильные изотопы водорода ^{2}H и ^{1}H, дейтерий D, изотопный состав водорода, δD_{SMOW}, IRMS, SIRA, масс-спектрометрия, определение, идентификация, подлинность, SMOW, SLAP, GISP

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 18.08.2010. Подписано в печать 10.09.2010. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 141 экз. Зак. 712.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6

gost.e-ecolog.ru