ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1907-2008

СПИРТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, КОНЬЯКИ, ВИНА, ВИНОМАТЕРИАЛЫ, ЛИКЕРЫ И НАСТОЙКИ

Метод определения содержания углеводов и глицерина с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии

СПІРТЫ КАНЬЯЧНЫЯ, КАНЬЯКІ, ВІНА, ВІНАМАТЭРЫЯЛЫ, ЛІКЁРЫ І НАСТОЙКІ

Метад вызначэння змяшчэння вугляводаў і гліцэрыну з выкарыстаннем высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

Издание официальное

БЗ 4-2008

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 663.22+663.241+663.83[:543.544(083.74)(476) МКС 67.160.10 КП 03

Ключевые слова: хроматография высокоэффективная жидкостная, коньяк, ликер, вино, виноматериалы, настойки, глицерин, углеводы

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 РАЗРАБОТАН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 23 октября 2008 г. № 52

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения....1
2 Нормативные ссылки....1
3 Термины и определения....2
4 Приписанные характеристики погрешности измерений....2
5 Метод измерений....4
6 Метод отбора проб....4
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы....4
8 Условия измерений....5
9 Требования безопасности и требования к квалификации операторов....5
10 Подготовка к выполнению измерений....5
11 Выполнение измерений....7
12 Обработка результатов измерений....7
13 Оформление результатов измерений....10
14 Контроль качества результатов измерений....11
Приложение А (справочное) Типичная хроматограмма градуировочного раствора углеводов и глицерина....13

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СПИРТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, КОНЬЯКИ, ВИНА, ВИНОМАТЕРИАЛЫ, ЛИКЕРЫ И НАСТОЙКИ
Метод определения содержания углеводов и глицерина с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии

СПІРТЫ КАНЬЯЧНЫЯ, КАНЬЯКІ, ВІНА, ВІНАМАТЭРЫЯЛЫ, ЛІКЁРЫ, НАСТОЙКІ
Метад вызначэння змяшчэння вугляводаў і гліцэрыну з выкарыстаннем высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

Brandy spirits, brandies, wines, crude wine, liqueurs and bitters
Method of definition contents of carbohydrate and glycerin using high-performance liquid chromatography

Дата введения 2009-05-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает порядок определения массовой концентрации глицерина и углеводов (арабинозы, фруктозы, галактозы, глюкозы, сахарозы) (далее – определяемые компоненты) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием для регистрации рефрактометрического детектора.

Настоящий стандарт распространяется на коньячные спирты, коньяки, вина, виноматериалы, ликеры и настойки.

Диапазон измерений для каждого компонента составляет от 0,5 до 250,0 г/дм^3. Предел измерений составляет 0,5 г/дм^3 для всех анализируемых соединений.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТБ 1384-2003 Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

СТБ ИСО 5725-6-2002 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 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4828-83 Изделия ликеро-водочные. Правила приемки и методы испытаний

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 13191-73 Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты, соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения этилового спирта

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

Издание официальное

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие технических нормативных правовых актов в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА) по каталогу, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененными (измененными) ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют термины с соответствующими определениями:

3.1 предел измерения; LOQ: Наименьшее значение массовой концентрации определяемого компонента, которое может быть измерено с установленной точностью.

3.2 диапазон измерений: Область значений массовой концентрации компонента в пробе.

4 Приписанные характеристики погрешности измерений

Метод, изложенный в данном стандарте, обеспечивает измерение массовой концентрации углеводов и глицерина в указанном выше диапазоне с приписанными характеристиками погрешности, указанными в таблице 1.

Если содержание определяемого компонента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измерений, допускается разбавление подготовленного к измерению образца. При этом метрологические характеристики следует использовать для массовой концентрации компонента, полученной в разбавленной пробе.

Таблица 1 – Относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Наименование компонентов	Интервал значений массовой концентрации, г/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости) δ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) δ_R, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность) ± δ_c, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность) ± δ, %
Глицерин	От 0,5 до 250,0 включ.	1,6	5,7	3,9	11,9
Арабиноза	От 0,5 до 10,0 включ.	3,5	8,8	5,7	18,2
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	1,9	7,3	4,7	15,1
Фруктоза	От 0,5 до 250,0 включ.	2,4	5,2	3,5	10,9
Глюкоза	От 0,5 до 10,0 включ.	4,0	7,0	4,4	14,4
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	2,1	4,5	2,8	9,2
Галактоза	От 0,5 до 10,0 включ.	5,3	10,0	6,3	20,5
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	3,1	6,9	4,5	14,3
Сахароза	От 0,5 до 10,0 включ.	4,8	7,7	5,0	15,9
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	2,5	4,9	3,3	10,1

5 Метод измерений

Метод основан на разделении смеси углеводов и глицерина на хроматографической колонке типа ZORBAX carbohydrate в режиме изократического элюирования. Количественное определение компонентов осуществляется с применением рефрактометрического детектора по величине сигнала – индекса рефракции, интегрированного по времени.

6 Метод отбора проб

Отбор проб продукции для определения углеводов и глицерина в коньячных спиртах, коньяках, винах, виноматериалах, ликерах и настойках регламентируется СТБ 1384 и ГОСТ 4828.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

7.1 Средства измерений

Высокоэффективный жидкостный хроматограф, включающий:

– бинарный насос с вакуумным дегазатором;

– термостат колонок;

– рефрактометрический детектор с диапазоном относительного индекса преломления от 1,0 до 1,75 RIU;

– автосамплер или петлевой дозатор ручного ввода;

– систему управления и обработки данных;

– аналитическую хроматографическую колонку ZORBAX carbohydrate (4,6 × 150 мм, 5 мкм);

– весы лабораторные электронные с наибольшим пределом взвешивания 220,0000 г, ценой деления 0,0001 г;

– пипетки с одной меткой 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25, 2-2-50 – по ГОСТ 29169;

– пипетки градуированные 1-1-1-1, 1-2-1-5 – по ГОСТ 29227;

– колбы мерные 2-100-2, 2-200-2 – по ГОСТ 1770;

– цилиндр 1-1000-1 – по ГОСТ 1770.

Примечание – Допускается использование других аналитических хроматографических колонок, позволяющих получить удовлетворительное разделение углеводов и глицерина в коньячных спиртах, коньяках, винах, виноматериалах, ликерах и настойках.

7.2 Вспомогательное оборудование

Мембранные фильтры из регенерированной целлюлозы d = 47 мм, d пор = 0,45 мкм.

Съемные мембранные фильтры из регенерированной целлюлозы d = 25 мм, d пор = 0,25 мкм.

Устройство для фильтрования подвижной фазы, жидкостей под вакуумом с платформой для фильтра d = 47 мм.

Медицинский шприц вместимостью 5 $см^3$.

Виалы для автосамплера вместимостью 2 $см^3$.

Водяной термостат, обеспечивающий поддержание температуры, равной (20 ± 2) °С.

7.3 Реактивы

Фруктоза с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Глюкоза с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Арабиноза с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Сахароза с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Галактоза с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Глицерин с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Вода дистиллированная – по ГОСТ 6709.

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, торговая марка «Криохром», сорт 1.

Примечание – Допускается использование другого вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не ниже указанных.

8 Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:
– температура окружающего воздуха (20 ± 2) °С;
– относительная влажность воздуха 50 % – 75 %.
Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

9 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

9.1 Требования безопасности

При выполнении работ персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:
– электробезопасности – по ГОСТ 12.2.003;
– пожарной безопасности – по ГОСТ 12.1.004;
– техники безопасности при работе в химической лаборатории;
– техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах на средства измерений и оборудование, применяемые при проведении измерений.

9.2 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов хроматографического анализа могут быть допущены лица, имеющие высшее специальное образование, опыт работы в области жидкостной хроматографии, изучившие руководство по эксплуатации жидкостного хроматографа, инструкцию по использованию системы обработки хроматографических данных.

10 Подготовка к выполнению измерений

Перед началом измерений должны быть проведены следующие работы: приготовлен элюирующий и градуировочный растворы, подготовлена измерительная аппаратура, установлена градуировочная характеристика, подготовлена проба.

10.1 Приготовление элюирующего раствора

Элюирующий раствор готовят смешиванием 750 см^3 ацетонитрила и 250 см^3 дистиллированной воды. Перед применением раствор фильтруют с помощью устройства для фильтрования подвижной фазы через фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром 47 мм, диаметром пор 0,45 мкм.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 г/дм^3 для каждого отдельного углевода и глицерина.

Навеску каждого компонента массой 2,00 – 2,05 г взвешивают непосредственно в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Результат взвешивания фиксируют с точностью до 0,0001 г. В колбу с навесками добавляют 100 – 150 см^3 дистиллированной воды. Раствор перемешивают до полного растворения и доводят до метки дистиллированной водой при температуре (20 ± 2) °С. Точную концентрацию каждого компонента в растворе рассчитывают с учетом содержания основного вещества по формуле

$$C_{A_i} = \frac{m_i \times P_i}{V_A} \times 10, \quad (1)$$

где C_{A_i} – массовая концентрация i-го компонента в основном градуировочном растворе, г/дм^3;
m_i – масса навески i-го компонента, г;
P_i – содержание основного вещества i-го компонента, %;
V_A – объем мерной колбы, см^3;
10 – коэффициент пересчета, см^3/дм^3.

Основной градуировочный раствор хранят в холодильнике не более 10 сут.

10.2.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов углеводов и глицерина

Рабочие градуировочные растворы смеси пяти углеводов и глицерина готовят по схеме, указанной в таблице 2. Аликвотные части основного градуировочного раствора с концентрацией 10 г/дм^3 каждого компонента переносят в мерные колбы объемом 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой при температуре (20 ± 2) °С.

Таблица 2 – Схема приготовления рабочих градуировочных растворов

Номер раствора	Объем основного градуировочного раствора, см^3	Объем рабочего градуировочного раствора, см^3	Концентрация* рабочего градуировочного раствора, г/дм^3
1	5,0	100	0,5
2	10,0	100	1,0
3	20,0	100	2,0
4	25,0	100	2,5
5	50,0	100	5,0
* Точное значение концентрации каждого углевода и глицерина в рабочих градуировочных растворах рассчитывают с учетом точного значения концентрации компонента в основном градуировочном растворе.			

Рабочим градуировочным раствором № 6 является основной градуировочный раствор, приготовленный по 10.2.1. Для проведения градуировки используют свежеприготовленные растворы.

10.3 Подготовка хроматографа к работе

Жидкостный хроматограф готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации фирмы – производителя оборудования.

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

– хроматографическая колонка Zorbax carbohydrate 4,6 × 150 мм, 5 мкм;

– элюент 75 %, ацетонитрил плюс 25 % воды;

– скорость потока элюента 1 мл/мин;

– температура термостата колонки 25 °С;

– температура детектора 35 °С;

– объем вводимой пробы 5 мкл.

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, позволяющих получить удовлетворительное разделение углеводов и глицерина.

Типичная хроматограмма градуировочного раствора углеводов и глицерина приведена в приложении А.

10.4 Выполнение градуировки

Для определения параметров градуировочного графика выполняют градуировку хроматографа по шести рабочим градуировочным растворам. Каждый раствор хроматографируют не менее двух раз. Градуировочная зависимость должна иметь вид $y = bx + a$. Параметры градуировочной зависимости рассчитывают путем анализа линейной регрессии скорректированных площадей пиков.

Градуировку необходимо повторять после технического обслуживания (например, замена старой колонки на новую), после ремонта жидкостного хроматографа и в случае, если система ВЭЖХ не эксплуатировалась более одного месяца, а также при несоответствии результатов измерений критериям оперативного контроля.

10.5 Подготовка пробы

Пробы сухого вина, сухого виноматериала, коньячного спирта анализируют без разбавления. Десертные, ликерные вина и ликеры, настойки разбавляют предварительно в 25 раз. Для этого отбирают пипеткой 2,0 см^3 пробы, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки при температуре (20 ± 2) °С. Пробы коньяка, вина, виноматериала, за исключением сухих, разбавляют дистиллированной водой в 10 раз. Для этого отбирают пипеткой 5 см^3 пробы, количественно переносят в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки при температуре (20 ± 2) °С. Перед анализом все пробы фильтруют через съемный целлюлозный мембранный фильтр диаметром 25 мм с помощью шприца. Подготовленная к

измерению проба должна быть прозрачной. Игристые и газированные вина перед разбавлением дегазируют в соответствии с условиями ГОСТ 13191 (пункт 1.3.1).

Для проведения анализа готовятся две параллельные пробы.

11 Выполнение измерений

11.1 Оперативный контроль стабильности градуировочного графика

Перед началом измерений выполняют оперативный контроль стабильности градуировочного графика. Для этого проводят измерение одного рабочего градуировочного раствора, концентрация которого должна быть близкой к концентрации определяемых компонентов в испытуемых пробах.

Градуировочный график считается достоверным и можно переходить к анализу серии образцов по 11.2 при выполнении следующих условий:

$$\left|C_{изм} - C_{факт}\right| \le K_{гр1}, \text{ если } C_{факт} \le 1 \text{ г/дм}^3, \quad (2)$$

$$\left|C_{изм} - C_{факт}\right| \le 0{,}01 \times K_{гр2} \times C_{факт}, \text{ если } 1 \text{ г/дм}^3 < C_{факт} \le 10 \text{ г/дм}^3,$$

где $C_{изм}$ – измеренная концентрация градуировочного раствора, г/дм^3;

$C_{факт}$ – фактическая концентрация градуировочного раствора, г/дм^3;

$K_{гр1}$, $K_{гр2}$ – нормативы стабильности градуировочного графика, которые составляют для:

– глицерина, фруктозы, глюкозы, сахарозы $K_{гр1}$ = 0,07 г/дм^3, $K_{гр2}$ = 7 %;

– арабинозы и галактозы $K_{гр1}$ = 0,10 г/дм^3, $K_{гр2}$ = 11 %.

В случае невыполнения условия (2) проводится повторное измерение выбранного градуировочного раствора. Если при этом полученные результаты измерений не удовлетворяют вышеприведенным требованиям, выявляют и устраняют причины несоответствия, а затем вновь проводят градуировку.

При выполнении измерений более 15 образцов в один день необходимо периодически повторять контроль стабильности градуировочного графика. Для этого анализируют выбранный рабочий градуировочный раствор после испытаний 15 образцов, сравнивая результат измерений градуировочного раствора с нормативом стабильности градуировки $K_{гр}$, как это описано выше.

11.2 Выполнение измерений пробы

Проводят измерение проб, подготовленных по 10.5.

Проба хроматографируется не менее двух раз. Пики компонентов в пробе должны быть правильно проинтегрированы, при необходимости корректируют результаты интегрирования площади пика вручную. Если рассчитанная массовая концентрация компонента в испытуемом хроматографируемом растворе превышает верхнюю границу диапазона градуировки, пробу разбавляют дистиллированной водой, увеличивая коэффициент разбавления и повторяют измерение.

11.3 Идентификация индивидуальных соединений

Идентификацию индивидуальных соединений проводят по времени удерживания. При отсутствии пика определяемого компонента на характеристическом времени удерживания делают вывод о том, что данный компонент в пробе отсутствует.

Если время удерживания определяемого компонента на хроматограмме анализируемой пробы совпадает с временем удерживания данного компонента в градуировочном растворе, то считают, что данный компонент в пробе присутствует.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Расчет массовой концентрации определяемого компонента в пробе

Массовую концентрацию i-го компонента в пробе, выраженную в граммах на кубический дециметр, рассчитывают по формуле

$$C_i = C_{xi} \times K, \quad (3)$$

где C_{xi} – концентрация i-го компонента, полученная по градуировочному графику, г/дм^3;

K – коэффициент разбавления, рассчитываемый по формуле

$$K = \frac{V_p}{V_a}, \quad (4)$$

где V_a – объем исходного раствора пробы, см^3;

V_p – объем разбавленного раствора пробы, см^3.

Примечание – Коэффициент K должен учитывать все применяемые в процессе анализа процедуры разбавления в соответствии с 10.5 и 11.2.

Программное обеспечение использует модель невзвешенной линейной регрессии вида $y_i = b_i \times C_{xi} + a_i$ для расчета концентрации компонентов в испытуемой пробе.

Массовая концентрация C_{xi} i-го компонента рассчитывается по формуле

$$C_{xi} = \frac{y_i - a_i}{b_i}, \quad (5)$$

где y_i – площадь i-го пика, nRIU × s;

a_i – коэффициент линейной регрессии для i-го компонента, nRIU × s;

b_i – коэффициент линейной регрессии для i-го компонента, nRIU × s × дм^3/г.

Расчет массовой концентрации i-го компонента производится до второго десятичного знака.

12.2 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6.

При выполнении измерений по 11.2 получают два параллельных результата единичных наблюдений анализируемой пробы в условиях повторяемости. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений, расхождение между которыми не превышает установленного предела повторяемости.

Проверку приемлемости проводят следующим образом.

Рассчитывают абсолютное расхождение между результатами единичных наблюдений $|C_1 - C_2|$, значение которого сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости $r_{абс}$. Абсолютное значение предела повторяемости $r_{абс}$, г/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_{абс} = 0{,}01 \times r_{отн} \times \overline{C}, \quad (6)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{C}$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений, г/дм^3;

$r_{отн}$ – относительное значение предела повторяемости, %, указанное в таблице 3.

12.3 Условие приемлемости результатов измерений, полученное в условиях повторяемости

Если для значения абсолютного расхождения между двумя результатами единичных наблюдений выполняется условие

$$|C_1 - C_2| \le r_{абс}, \quad (7)$$

то оба результата считают приемлемыми и в качестве результата измерений указывают среднеарифметическое значение $\overline{C}$, рассчитанное по формуле (8).

Таблица 3 – Относительные значения пределов повторяемости

Наименование компонентов	Интервал значений массовой концентрации, г/дм^3	Предел повторяемости r, % (для двух результатов единичных наблюдений)
Глицерин	От 0,5 до 250,0 включ.	4,4
Арабиноза	От 0,5 до 10,0 включ.	9,7
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	5,3
Фруктоза	От 0,5 до 250,0 включ.	6,6
Глюкоза	От 0,5 до 10,0 включ.	11,1
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	5,8
Галактоза	От 0,5 до 10,0 включ.	14,7
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	8,6
Сахароза	От 0,5 до 10,0 включ.	13,3
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	6,9

12.4 Действия при невыполнении условия приемлемости результатов измерений

При невыполнении условия 12.3 проводятся повторные измерения согласно разделу 11.

12.5 Окончательный расчет результата измерений

За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных проб при выполнении условия повторяемости по 12.2.

$$\overline{C}_i = \frac{C_{i1} + C_{i2}}{2}, \tag{8}$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты определений массовой концентрации i-го компонента в параллельных пробах, г/дм^3.

Окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

12.6 Односторонняя оценка массовой концентрации определяемого компонента в пробе

Если величина C_i для обеих параллельных проб оказывается меньше предела измерения методики C_{LOQ}, то дается односторонняя оценка массовой концентрации i-го компонента в пробе, г/дм^3, в виде:

$$C_i < C_{LOQ},$$

где C_{LOQ} – нижний предел измерения.

Предел измерения составляет C_{LOQ} = 0,5 г/дм^3 для всех определяемых компонентов.

Если хотя бы в одной из параллельных проб значение C_i превышает предел измерений, то анализ выполняется повторно.

12.7 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6 следующим образом.

Каждая из двух лабораторий проводит измерения в соответствии с разделом 11 и получает результат измерений, обеспечивая контроль повторяемости по 12.2.

Рассчитывают среднеарифметическое значение $\overline{\overline{C}}$, г/дм^3, результатов измерений двух лабораторий $\overline{C}_1$ и $\overline{C}_2$ соответственно

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\overline{C}_1 + \overline{C}_2}{2}. \tag{9}$$

Рассчитывают абсолютное расхождение между результатами измерений $\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right|$, полученными в двух лабораториях, значение которого сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости $R_{абс}$. Абсолютное значение предела повторяемости $R_{абс}$, г/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R_{абс} = 0{,}01 \times R_{отн} \times \overline{\overline{C}}, \quad (10)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{\overline{C}}$ – среднеарифметическое значение результатов измерений двух лабораторий, г/дм^3;

$R_{отн}$ – относительное значение предела воспроизводимости, указанное в таблице 4.

Таблица 4 – Относительные значения пределов воспроизводимости

Наименование компонентов	Интервал значений массовой концентрации, г/дм^3	Предел воспроизводимости R, % (для двух результатов измерений)
Глицерин	От 0,5 до 250,0 включ.	15,8
Арабиноза	От 0,5 до 10,0 включ.	24,4
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	20,2
Фруктоза	От 0,5 до 250,0 включ.	14,4
Глюкоза	От 0,5 до 10,0 включ.	19,4
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	12,5
Галактоза	От 0,5 до 10,0 включ.	27,7
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	19,1
Сахароза	От 0,5 до 10,0 включ.	21,3
	Св. 10,0 до 250,0 включ.	13,6

12.7.1 Условие приемлемости результатов измерений, полученное в условиях воспроизводимости

Если для значения абсолютного расхождения между результатами двух лабораторий выполняется условие

$$\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right| \le R_{абс}, \quad (11)$$

то оба конечных результата, полученные двумя лабораториями, считаются приемлемыми и общее среднее значение $\overline{\overline{C}}$, рассчитанное по формуле (9), может быть использовано в качестве заявляемого результата.

12.7.2 Действия при невыполнении условия приемлемости результатов измерений

При превышении предела воспроизводимости для разрешения различий между результатами, полученными двумя лабораториями, целесообразно использовать процедуры, указанные в СТБ ИСО 5725-6 (раздел 5).

13 Оформление результатов измерений

13.1 Варианты представления результатов измерений

13.1.1 Форма представления результатов измерения с использованием показателя точности

Результат измерений представляется в следующем виде $\overline{C} \pm \Delta$, г/дм^3, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$;

где $\overline{C}$ – результат измерений, г/дм^3, полученный и рассчитанный согласно разделу 12;

$\pm \Delta$ – абсолютное значение показателя точности, г/дм^3.

Абсолютное значение показателя точности Δ, г/дм^3, рассчитывают, используя относительное значение показателя точности δ, %, указанное в таблице 1 по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \times \delta \times \overline{C}, \quad (12)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{C}$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений, г/дм^3.

13.1.2 Форма представления результатов измерения с использованием расширенной неопределенности

Результат измерений, выдаваемый лабораторией, может быть представлен в виде $\overline{C} \pm U_c$, г/дм^3, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$;

где $\overline{C}$ – результат измерений, г/дм^3, полученный и рассчитанный согласно разделу 12;

U_c – расширенная неопределенность результата измерений, г/дм^3.

Оценку расширенной неопределенности результата измерений U_c проводят в соответствии с утвержденными в установленном порядке методиками оценивания неопределенности.

13.1.3 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой концентрации определяемого компонента

Если величина массовой концентрации определяемого компонента C оказывается меньше предела измерения методики C_{LOQ}, то дается односторонняя оценка массовой концентрации определяемого компонента по 12.6, г/дм^3, в виде $C < C_{LOQ}$,

где C_{LOQ} – нижний предел измерения.

14 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает выполнение оперативного контроля путем оценки соответствия погрешности результатов измерений установленным нормативам при реализации конкретных процедур.

14.1 Проведение оперативного контроля качества с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений предусматривает:

а) проведение контрольной процедуры с использованием метода добавок;

б) расчет результата контрольной процедуры K_k;

в) расчет (установление) норматива контроля K;

г) реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля);

д) принятие решений по результатам контроля.

При проведении оперативного контроля процедуры измерений с применением метода добавок средствами контроля являются стабильные рабочие пробы и эти же пробы с известной добавкой определяемого компонента.

14.1.1 Проведение контрольной процедуры

Оперативный контроль процедуры измерений выполняется в порядке и с периодичностью, установленными системой менеджмента качества лаборатории.

При использовании процедуры контроля с применением метода добавок необходимо предусмотреть, чтобы погрешности, обусловленные операциями введения добавок, и погрешности средств измерений для введения добавок не вносили статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания определяемого компонента в пробах.

Для проведения контрольной процедуры рабочую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую добавляют один или нескольких компонентов. Величину добавки выбирают в зависимости от массовой концентрации компонента в пробе без добавки, установленной по результатам предварительного анализа пробы, в размере от 50 % до 150 %. При этом содержание компонента в пробе с добавкой не должно превышать верхнюю границу диапазона измерений.

Проводят анализ пробы без добавки и пробы с введенной добавкой в условиях повторяемости. В качестве результатов контрольных измерений в пробе $(\overline{C}_n)$ и в пробе с добавкой $(\overline{C}_{n+d})$ используются среднеарифметические значения двух результатов единичных наблюдений, расхождения между которыми не превышают предела повторяемости (12.2).

14.1.2 Расчет результата контрольной процедуры K_k

При проведении контрольной процедуры с использованием метода добавок K_k рассчитывается по формуле

$$K_k = \overline{C}_{n+d} - (\overline{C}_n + C_d), \quad (13)$$

где $\overline{C}_n$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений массовой концентрации определяемого компонента в пробе без добавки, г/дм^3;

$\overline{C}_{n+d}$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений массовой концентрации определяемого компонента в пробе с добавкой, г/дм^3;

C_d – рассчитанная величина добавки определяемого компонента, г/дм^3.

14.1.3 Расчет норматива контроля *K*

Норматив контроля *K*, г/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{Cn+d})^2 + (\Delta_{Cn})^2}, \quad (14)$$

где Δ_{Cn} – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, г/дм^3, соответствующая содержанию компонента в пробе без добавки;

Δ_{Cn+d} – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, г/дм^3, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле

$$\Delta_{Cn+d} = 0{,}01 \times \delta \times \overline{C}_{n+d}, \quad (15)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

δ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, указанное в таблице 1, %;

$\overline{C}_{n+d}$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений массовой концентрации компонента в пробе с добавкой, г/дм^3.

Характеристика погрешности результатов контрольного измерения Δ_{Cn}, г/дм^3, соответствующая содержанию компонента в пробе без добавки, рассчитывается по формуле

$$\Delta_{Cn} = 0{,}01 \times \delta \times \overline{C}_n, \quad (16)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{C}_n$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений массовой концентрации определяемого компонента в пробе без добавки, г/дм^3;

δ – относительное значение показателя точности, указанное в таблице 1, %.

14.1.4 Реализация решающего правила контроля и принятие решений по результатам контроля

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|K_k| \le K. \quad (17)$$

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют начиная с этапа подготовки проб. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(справочное)

Типичная хроматограмма градуировочного раствора углеводов и глицерина

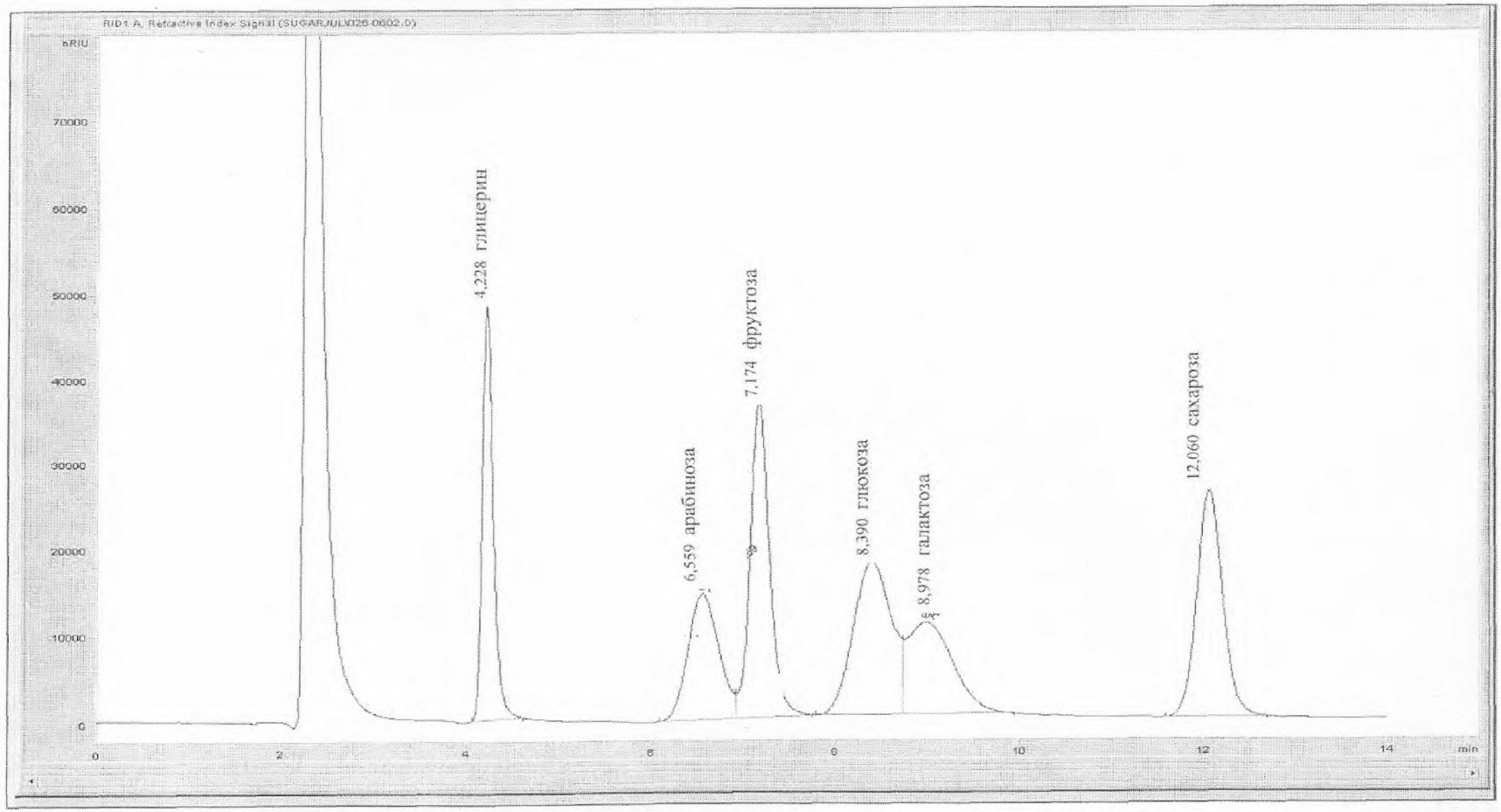

Рисунок А.1 – Типичная хроматограмма градуировочного раствора углеводов и глицерина

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 30.10.2008. Подписано в печать 11.12.2008. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,97 Уч.- изд. л. 0,87 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru