НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ ПО ПРОДОВОЛЬСТВИЮ»

СОГЛАСОВАНО

И.о. заместителя директора
по науке БелГИМ
_____ **Т.А.Коломиец**
_____ 2007 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор РУП
«Научно-практический центр
Национальной академии наук
Беларуси по продовольствию»
_____ **З.В. Ловкис**
«28» _____ 2007 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В КОНЬЯКАХ И КОНЬЯЧНЫХ СПИРТАХ

Методика выполнения измерений

МВИ. МН 2667-2007

2007

gost.e-ecolog.ru

1 Область применения

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает метод определения содержания дубильных веществ в коньяках и коньячных спиртах

Методика обеспечивает получение достоверных результатов измерений при принятой доверительной вероятности P = 0,95 в диапазоне концентраций от 0,1 до 1,0 г/дм^3 Предел измерения массовой концентрации дубильных веществ составляет 0,05 г/дм^3

Метрологические характеристики методики представлены в таблице 1, таблице 2

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый показатель (компонент)	Диапазон измерений (массовая концентрация), г/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости) σ_r, % отн	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R % отн	Показатель правильности (границы в которых находится систематическая погрешность методики) $\pm\Delta_c$, % отн	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) $\pm\Delta$, % отн
Дубильные вещества	0,1 1,0	4,9	9,3	3,6	7,7

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0 95

Определяемыи показатель (компонент)	Диапазон измерений, (массовая концентрация), г/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r % отн	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, % отн
Дубильные вещества	0,1 – 1,0	14	26

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике выполнения измерений использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее ТНПА)

СТБ 1334-2003 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья Технические условия

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

ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 4204-77	Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4236-77	Реактивы. Свинец азотнокислый (II). Технические условия
ГОСТ 4328-77	Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 20490-75	Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические условия. Методы испытаний
ГОСТ 24104-2001	Весы лабораторные. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25794.2-83	Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования.
ГОСТ 29169-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251-91	Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть I. Общие требования

3 Принцип метода

Метод основан на окислении дубильных веществ коньяков и коньячных спиртов раствором калия марганцовокислого в присутствии индикатора индигокармина и их определении титриметрическим методом.

4 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

- весы лабораторные общего назначения ВЛР-200 класс II, с наибольшим пределом взвешивания 200 г - по ГОСТ 24104;
- чашка выпарительная № 3 вместимостью 100 - по ГОСТ 9147;
- стаканы вместимостью 50, 100 $см^3$-по ГОСТ 25336;
- воронка лабораторная - по ГОСТ 25336;
- колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$ - по ГОСТ 1770;
- колбы конические вместимостью 100, 250 $см^3$ - по ГОСТ 1770;
- пипетки градуированные вместимостью 2, 5, 25 $см^3$ - по ГОСТ 29227;
- пипетки с одной отметкой вместимостью 2, 10, 20, 50, 100 $см^3$ – по ГОСТ 29169;
- бюретки вместимостью 5, 10 $см^3$ - по ГОСТ 29251;
- цилиндры вместимостью 10, 100, 250, 1000 $см^3$ - по ГОСТ 1770;

- баня водяная;
- палочка стеклянная - по ГОСТ 21400;
- вода дистиллированная - по ГОСТ 6709;
- бумага фильтровальная лабораторная - по ГОСТ 12026;
- натрия гидроокись - по ГОСТ 4328, х.ч. или ч.д.а; водный раствор 150 г/дм^3;
- свинец азотнокислый - по ГОСТ 4236, х.ч. или ч.д.а; водный раствор 500 г/дм^3;
- кислота серная - по ГОСТ 4204, х.ч., плотностью 1,84 г/см^3;
- индигокармин по МРТУ 6-09-2003-64;
- спирт этиловый ректификованный - по СТБ 1334 высшей очистки;
-стандарт-титр калия марганцовокислого.

Допускается использование иных средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов по ТНПА с техническими характеристиками, не ниже указанных.

5 Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

- температура воздуха при приготовлении растворов и выполнении измерений – (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление – (84,0 – 106,7) кПа;
- относительная влажность воздуха – (65 ± 15) %;

6 Требования безопасности

При проведении измерений необходимо соблюдать требования инструкций по технике безопасности, действующие в лаборатории и требования следующих документов:

«Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» М.. Химия, -1979 г.

«Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок», Изд.-2-е, перераб. и доп., М. Энергоатомиздат, 1986г.

«Общие правила пожарной безопасности Республики Беларусь для общественных зданий и сооружений. ППБ 1.04-2002».

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование по профилю выполняемых работ, опыт работы в химической лаборатории, изучившие требования безопасности и настоящую методику.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Приготовление индикатора индигокармина

Навеску индигокармина массой (3,0 ± 0,1) г количественно переносят дистиллированной водой в количестве 300 $см^3$ в мерную колбу объемом 1 $дм^3$, добавляют мерным цилиндром 105 $см^3$ концентрированной серной кислоты, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 2 ч для полного растворения твердого вещества, определяемого визуально. Затем содержимое колбы доводят при температуре 20 °С дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через трехслойный бумажный фильтр. Срок годности раствора 1 год при хранении в темном месте.

8.2 Приготовление раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 150 г/$дм^3$

В стеклянный стакан взвешивают (15,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют дистиллированной водой, перемешивают до полного растворения, доводят дистиллированной водой до метки при температуре 20 °С. Срок годности раствора 6 месяцев при хранении в полиэтиленовой посуде.

8.3 Приготовление раствора свинца азотнокислого массовой концентрации 500 г/$дм^3$

В химический стакан вместимостью 100 $см^3$ берут навеску свинца азотнокислого (50,0 ± 0,1) г и переносят через воронку лабораторную в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, обмывают стакан и воронку дистиллированной водой, закрывают колбу пробкой и перемешивают до полного растворения вещества, затем содержимое доводят дистиллированной водой до метки при температуре 20 °С. Срок годности 1 год при хранении в темном месте.

8.4 Приготовление 0,1 н раствора калия марганцовокислого

0,1 н раствор калия марганцовокислого готовят из стандарт-титра путем растворения содержимого ампулы в 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

Коэффициент поправки определяют по ГОСТ 25794.2-83.

Хранят раствор в посуде из темного стекла в течение 1 года.

8.5 Приготовление 0,01 н раствора калия марганцовокислого

0,01 н раствор калия марганцовокислого готовят из 0,1 н раствора путем разбавления его дистиллированной водой в 10 раз. Для этого 10 $см^3$ 0,1 н раствора калия марганцовокислого переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки при температуре 20 °С.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.6 Подготовка водяной бани

Перед включением в сеть в баню наливают дистиллированную воду на 2-3 $см^3$ ниже краев, нагревают воду до кипения и поддерживают в таком состоянии в течение всего времени работы.

8.7 Отбор проб

Отбор проб коньяков и коньячных спиртов производят в соответствии с СТБ 1384.

9 Выполнение измерений

9.1 Подготовка пробы

В фарфоровую выпарительную чашку вносят пипеткой 100 $см^3$ исследуемого образца коньяка или коньячного спирта, выпаривают на водяной бане до 30 - 40 $см^3$. Оставшуюся жидкость количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, чашку обмывают дистиллированной водой и сливают в эту же колбу, содержимое колбы доводят при температуре 20 °С дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9.2 Определение общего количества окисляемых веществ

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят пипеткой 2,0 $см^3$ пробы (V), подготовленной по п.9.1, цилиндром - 80 $см^3$ дистиллированной воды, пипеткой – 2,0 $см^3$ раствора индигокармина и титруют 0,01 н раствором калия марганцовокислого до перехода окраски раствора из синей в соломенно-желтую. Замеряют объем (V_1) 0,01 н раствора калия марганцовокислого, пошедшего на титрование общего количества окисляемых веществ.

9.3 Определение количества окисляемых веществ, не являющихся дубильными веществами коньяка или коньячного спирта

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 50 $см^3$ пробы, полученной по п.9.1, добавляют по каплям из пипетки 1–2 $см^3$ раствора гидроокиси натрия и 1–2 $см^3$ раствора свинца азотнокислого, перемешивают, выдерживают 5-10 мин. Содержимое колбы с образовавшимся осадком доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через двухслойный фильтр.

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят пипеткой 4,0 $см^3$ фильтрата, отмеривают цилиндром в эту же чашку 80 $см^3$ дистиллированной воды, приливают пипеткой 2,0 $см^3$ раствора индигокармина и титруют 0,01 н раствором калия марганцовокислого до перехода окраски раствора из синей в соломенно-желтую. Замеряют объем (V_2) 0,01 н раствора калия марганцовокислого, пошедшего на титрование окисляемых веществ, не являющихся дубильными.

10 Обработка результатов

Массовую концентрацию дубильных веществ *(X)* в граммах на дециметр кубический (г/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{0{,}00068 * (V_1 - V_2) * K * 1000}{V}, \qquad (1)$$

где:

0,00068 – количество дубильных веществ, окисляемых одним сантиметром кубическим 0,01 н раствора калия марганцовокислого, г/см^3,[1];

V – объем пробы, подготовленной по п. 9.1 и взятый на окисление, см^3;

V_1 – объем раствора калия марганцовокислого, пошедший на окисление всех веществ, см^3;

V_2 – объем раствора калия марганцовокислого, пошедший на окисление веществ, не являющихся дубильными веществами, см^3;

K – коэффициент поправки 0,1 н раствора калия марганцовокислого;

1000 – коэффициент пересчета на один дециметр кубический (1 дм^3);

Вычисления проводят до третьего десятичного знака после запятой. За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до второго десятичного знака после запятой, допускаемое расхождение между которыми удовлетворяет следующему требованию:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 * \overline{X} * r \ , \qquad (2)$$

где:

X_1 и X_2 - массовые концентрации дубильных веществ, полученные в параллельных определениях в условиях повторяемости, г/дм^3;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных определений массовых концентраций дубильных веществ, г/дм^3;

r – предел повторяемости, % отн. (таблица 2);

В случае нарушения условия (2) анализ повторяют.

В случае получения результатов испытаний, выходящих за диапазон измерений, пробу концентрируют или разбавляют. Для этого исследуемый образец коньяка или коньячного спирта, упаренный до 30 – 40 см^3 по п.9.1, переносят в колбу другой вместимости. 50 см^3 (в случае концентрирования), 200 см^3 (в случае разбавления). Полученные результаты делят (в случае концентрирования) или умножают (в случае разбавления) на коэффициент 2.

11 Оформление результатов

Результат измерений представляется в виде

$$\overline{X} \pm \Delta \ , \qquad (3)$$

$\overline{X}$ среднее значение результатов измерений, г/дм^3,

Δ - показатель точности МВИ, приведенный в таблице 1

Если измеренное значение меньше предела измерения методики, то производится односторонняя оценка результата измерений

$$\overline{X} < L \qquad (4)$$

где

$\overline{X}$ - среднее значение результата измерений,

L - предел измерения методики

12 Контроль погрешности МВИ

12.1 Контроль повторяемости

Контроль повторяемости осуществляется при каждом выполнении измерений рабочих проб коньяков и коньячных спиртов по п 10

12.2 Контроль воспроизводимости

Контроль внутрилабораторной воспроизводимости проводят на рабочих пробах, которые анализируют по п 9, рассчитывают по п 10 методики выполнения измерений В работе участвуют 2 аналитика, измерения выполняют в разное время

Воспроизводимость признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 * \overline{X} * R \ , \qquad (5)$$

где

X_1 , X_2 - значения массовых концентраций дубильных веществ, полученных в условиях повторяемости, г/дм^3,

$\overline{X}$ среднее арифметическое значение массовых концентраций дубильных веществ, рассчитанное по формуле (6), г/дм^3,

R – предел воспроизводимости (табл 2), % отн ,

$$\overline{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2} \ , \qquad (6)$$

В случае нарушения условия (5), анализ повторяют. При повторном невыполнении выясняют причины некорректных результатов контроля и их устраняют.

12.3 Контроль точности

При проведении контроля точности используют рабочую пробу и пробу с разбавлением. Пробу с разбавлением готовят в колбе объемом 100 см^3 при температуре 20 °С: вносят 10 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 этилового спирта, затем доводят объем колбы до метки рабочей пробой коньяка или коньячного спирта при температуре 20 °С. Обе пробы анализируют в двух повторностях по п. 9, рассчитывают по п. 10.

Точность измеренных результатов анализа рабочей пробы и пробы с разбавлением признают удовлетворительными при выполнении условия:

$$|X_I - \eta X_P| \le 0{,}01 * 1{,}6 * X_I * \Delta, \qquad (7)$$

где:

X_I - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой концентрации дубильных веществ в рабочей пробе, г/дм^3;

X_P - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой концентрации дубильных веществ в пробе с разбавлением, г/дм^3;

η – коэффициент разбавления равный 1,25;

Δ - показатель точности МВИ, приведенный в таблице 1.

Примечание: содержание дубильных веществ в пробе с разбавлением не должно выходить за диапазон измерения методики выполнения измерений.

Приложение А

(информационное)

Библиография

[1] - Э.Я. Мартыненко Технология коньяка/ Симферополь, «Таврида», 2003. – 320с.

Методика разработана РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»

Разработчики:

Начальник лаборатории, к. с/х наук	Почицкая И.М.
Старший научный сотрудник	Рослик В.Л.
Старший научный сотрудник	Саблина О.Е.
Старший научный сотрудник	Горбачева Т.В.
Младший научный сотрудник	Силич М.В.
Инженер-химик	Еремич Т.Н.

gost.e-ecolog.ru