ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1982-2009

ВИНОДЕЛЬЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ И ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Метод определения содержания органических кислот с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии

ВІНАРОБЧАЯ ПРАДУКЦЫЯ І ВІНАРОБЧАЯ СЫРАВІНА

Метад вызначэння ўтрымання арганічных кіслот з выкарыстаннем высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

Издание официальное

БЗ 8-2009



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 663.251(083.74)(476) МКС 67.160.10 КП 03

Ключевые слова: хроматография высокоэффективная жидкостная, кислоты органические (щавелевая, винная, яблочная, молочная, уксусная, лимонная, янтарная), продукция винодельческая, сырье винодельческое

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

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 16 сентября 2009 г. № 46

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2009

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 Сущность метода 1
4 Приписанные характеристики погрешности измерений 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы 2
6 Условия измерений 3
7 Требования безопасности 3
8 Требования к квалификации персонала 4
9 Подготовка к выполнению измерений 4
10 Проведение измерений 6
11 Обработка результатов 6
12 Оформление результатов 7
13 Контроль качества результатов измерений 8
Приложение А (справочное) Типичные хроматограммы органических кислот 10
Приложение Б (справочное) Градуировочные графики органических кислот 11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ВИНОДЕЛЬЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ И ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЕ СЫРЬЕ
Метод определения содержания органических кислот с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии

ВІНАРОБЧАЯ ПРАДУКЦЫЯ І ВІНАРОБЧАЯ СЫРАВІНА
Метад вызначэння ўтрымання арганічных кіслот з выкарыстаннем высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

Wine production and wine raw material
Method for determination of organic acids contents using high-performance liquid chromatography

Дата введения 2010-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой концентрации органических кислот (щавелевой, винной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной, янтарной) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Настоящий стандарт распространяется на винодельческую продукцию и винодельческое сырье.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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 245-76 Реактивы. Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный. Технические условия

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

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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 (отменены), 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 Сущность метода

Метод основан на хроматографическом разделении органических кислот: щавелевой, винной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной, янтарной, содержащихся в пробе продукта, идентификации и количественном определении их с применением диодно-матричного или спектрофотометрического детектора по величине сигнала абсорбции, интегрированного по времени.

Издание официальное

4 Приписанные характеристики погрешности измерений

Настоящий стандарт обеспечивает измерение массовой концентрации органических кислот в указанном ниже диапазоне с приписанными характеристиками погрешности, приведенными в таблице 1.

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

Наименование кислоты	Диапазон измерений, г/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность) $\pm\Lambda_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) $\pm\delta$, %	Расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверия 0,95 $\pm U$, %
Щавелевая	0,02 – 0,40	5,5	16,1	14	16	34
Винная	0,2 – 4,0	2,5	15,1	17	17	30
Яблочная	0,2 – 4,0	2,4	12,4	12	12	24
Уксусная	0,2 – 4,0	2,3	17,2	15	16	34
Молочная	0,2 – 4,0	2,4	18,0	13	13	36
Лимонная	0,2 – 4,0	2,7	8,0	16	17	17
Янтарная	0,2 – 4,0	2,9	15,7	14	14	32

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95 указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Наименование кислоты	Диапазон измерений, г/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов единичных наблюдений) r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, %
Щавелевая	0,02 – 0,40	15	45
Винная	0,2 – 4,0	7	42
Яблочная	0,2 – 4,0	7	35
Уксусная	0,2 – 4,0	6	48
Молочная	0,2 – 4,0	7	50
Лимонная	0,2 – 4,0	7	22
Янтарная	0,2 – 4,0	8	44

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.

Нижний предел измерений LOQ составляет 0,2 г/дм^3 для винной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной, янтарной кислот, 0,02 г/дм^3 – для щавелевой кислоты.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Высокоэффективный жидкостный хроматограф Hewlett Packard HP 1100, включающий:
– бинарный насос с вакуумным дегазатором;
– термостат колонок;
– диодно-матричный или спектрофотометрический детектор с диапазоном длин волн 190 – 950 нм;
– систему обработки данных ChemStation;
– аналитическую хроматографическую колонку Zorbax SB-Aq (3 × 250) мм, 5 мкм.

Весы лабораторные электронные – по ГОСТ 24104, высокого класса точности, с диапазоном взвешивания от 0,000 1 до 220,000 0 г, погрешностью взвешивания 0,000 1 г.

Иономер универсальный – по ГОСТ 22261, в комплекте с электродами, диапазоном измерений от 1 до 19 pH, пределом допускаемой основной погрешности ±0,05 pH.

Пипетки с одной меткой – по ГОСТ 29169, вместимостью 5; 10; 25 $см^3$.

Пипетки градуированные – по ГОСТ 29227, вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$.

Колбы мерные – по ГОСТ 1770, вместимостью 50; 100; 1 000 $см^3$.

Стаканы химические – по ГОСТ 1770, вместимостью 50; 100; 500; 1 000 $см^3$.

Примечание – Допускается использование других аналитических хроматографических колонок, позволяющих получить удовлетворительное разделение органических кислот в винодельческой продукции и винодельческом сырье.

Вспомогательное оборудование:

– фильтры мембранные из регенерированной целлюлозы диаметром d = 47 мм, диаметром пор $d_{пор}$ = 0,45 мкм;

– фильтры съемные мембранные из регенерированной целлюлозы диаметром d = 25 мм, диаметром пор $d_{пор}$ = 0,20 мкм;

– шприц медицинский вместимостью 5 $см^3$;

– устройство для фильтрования жидкостей под вакуумом с платформой для фильтра диаметром d = 47 мм.

Органические кислоты:

– кислота щавелевая, содержание основного вещества не менее 99,5 %;

– кислота винная, содержание основного вещества не менее 99,5 %;

– кислота яблочная, содержание основного вещества не менее 99,0 %;

– кислота уксусная, содержание основного вещества не менее 99,8 %;

– кислота молочная, содержание основного вещества не менее 40,0 %;

– кислота лимонная, содержание основного вещества не менее 99,8 %;

– кислота янтарная, содержание основного вещества не менее 99,9 %.

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, содержание основного вещества не менее 99,9 % (сорт 0, сорт 1).

Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный – по ГОСТ 245, ч. д. а.

Кислота ортофосфорная – по ГОСТ 6552, х. ч., концентрированная.

Вода дистиллированная – по ГОСТ 6709.

Примечание – Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и (или) метрологическими характеристиками не хуже указанных.

6 Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

– температура воздуха при приготовлении растворов и выполнении измерений – (20 ± 2) °С;

– атмосферное давление – от 84,0 до 106,7 кПа;

– относительная влажность воздуха – (65 ± 15) %;

– напряжение питающей сети – (220 ± 10) В;

– частота переменного тока – (50 ± 0,5) Гц.

Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

7 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, применяемое при проведении измерений.

8 Требования к квалификации персонала

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

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление раствора фосфорнокислого однозамещенного натрия

В химический стакан взвешивают (3,120 ± 0,001) г фосфорнокислого однозамещенного натрия, растворяют в 800 – 850 см^3 дистиллированной воды, измеряют показатель pH раствора с помощью иономера и доводят его до значения 2,0 – 2,1, используя ортофосфорную кислоту. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

9.1.2 Приготовление элюирующего раствора

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 переносят 5 см^3 ацетонитрила, доводят до метки раствором фосфорнокислого однозамещенного натрия и тщательно перемешивают. Раствор фильтруют с помощью устройства для фильтрования жидкостей через фильтр мембранный из регенерированной целлюлозы диаметром d = 47 мм, диаметром пор $d_{пор}$ = 0,45 мкм. Срок годности раствора – 7 сут при температуре от 18 °С до 22 °С.

9.1.3 Приготовление градуировочных растворов

9.1.3.1 Приготовление основного многокомпонентного градуировочного раствора «А» с массовой концентрацией кислот (винной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной, янтарной) – 100 мг/дм^3, щавелевой – 10 мг/дм^3

В стакан вместимостью 50 см^3, предварительно заполненный 20 – 30 см^3 элюирующего раствора, вносят навески кислот: винной, яблочной, уксусной, лимонной, янтарной – массой (0,10 ± 0,01) г, молочной – массой (0,250 ± 0,001) г, щавелевой – (0,010 ± 0,001) г. Навески количественно переносят элюирующим раствором в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, перемешивают до полного растворения веществ и доводят до метки элюирующим раствором при температуре (20 ± 2) °С.

Точную концентрацию каждой кислоты в многокомпонентном градуировочном растворе «А» рассчитывают с учетом содержания основного вещества по формуле

$$C_{Ai} = \frac{m_i \cdot P_i}{V_A} \cdot 10^4, \quad (1)$$

где C_{Ai} – массовая концентрация i-й кислоты в многокомпонентном градуировочном растворе «А»,

мг/дм^3;

m_i – масса навески i-й кислоты, г;

P_i – содержание основного вещества i-й кислоты, %;

V_A – объем мерной колбы, см^3;

10^4 – коэффициент пересчета размерности.

Раствор годен в течение 7 сут при хранении в холодильнике при температуре от 3 °С до 8 °С.

9.1.3.2 Приготовление рабочих многокомпонентных градуировочных растворов кислот

Готовят четыре рабочих многокомпонентных градуировочных раствора путем разбавления раствора «А» элюирующим раствором согласно схеме, изложенной в таблице 3. Аликвотные части основного многокомпонентного градуировочного раствора «А» переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 и доводят до метки элюирующим раствором при температуре (20 ± 2) °С.

Таблица 3 – Схема приготовления рабочих многокомпонентных градуировочных растворов

Номер раствора	Объем основного многокомпонентного градуировочного раствора «А», $см^3$	Концентрация * рабочего многокомпонентного градуировочного раствора, $мг/дм^3$		Объем рабочего градуировочного раствора, $см^3$
		Винная, яблочная, молочная, уксусная, лимонная, янтарная кислоты	Щавелевая кислота	
1	2,5	5,0	0,5	50
2	5,0	10,0	1,0	50
3	12,5	25,0	2,5	50
4	25,0	50,0	5,0	50
* Точное значение концентрации *i*-й органической кислоты в рабочих градуировочных растворах рассчитывают с учетом точного значения концентрации в основном многокомпонентном градуировочном растворе.				

В качестве рабочего многокомпонентного градуировочного раствора № 5 используют основной многокомпонентный градуировочный раствор «А».

Рабочие растворы № 1 – 4 используют свежеприготовленными.

9.2 Подготовка измерительной аппаратуры

Жидкостный хроматограф настраивают в соответствии с инструкциями производителя и параметрами, указанными в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры хроматографирования органических кислот

Наименование параметра	Значение
Скорость потока элюента, $см^3/мин$	0,3
Температура термостата колонки, °С	35 ± 0,1
Длина волны детектирования/ширина полосы, нм	220/4,0
Объем вводимой пробы, $см^3$	0,005

Время удерживания каждой органической кислоты при данных параметрах хроматографирования приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Время удерживания органических кислот

Наименование органической кислоты	Время удерживания, мин
Щавелевая	3,8 ± 0,2
Винная	4,2 ± 0,2
Яблочная	4,8 ± 0,2
Молочная	5,1 ± 0,2
Уксусная	5,4 ± 0,2
Лимонная	6,3 ± 0,2
Янтарная	6,9 ± 0,2

Типичные хроматограммы рабочего многокомпонентного градуировочного раствора кислот и вина при данных условиях представлены в приложении А (рисунки А.1, А.2).

9.3 Установление градуировочной характеристики

Для определения рабочего диапазона концентраций и линейности функции градуировки выполняют начальную градуировку хроматографа. Ее проводят по рабочим градуировочным растворам кислот, хроматографируя каждый раствор не менее двух раз. Зависимость площади хроматографического пика от концентрации должна иметь вид $y = bx + a$ и представлена в приложении Б (см. рисунки Б.1 – Б.7). Параметры градуировочной зависимости рассчитывают путем анализа линейной регрессии скорректированных площадей пиков.

Ежедневно перед началом измерений выполняют оперативный контроль стабильности градуировочного графика. Для этого анализируют рабочий градуировочный раствор, концентрация которого должна составлять не менее 10 % от концентрации максимального градуировочного раствора, хроматографируя его не менее двух раз. Градуировка считается достоверной, если разница между измеренной концентрацией исследуемого компонента в выбранном градуировочном растворе и его фактической концентрацией, по отношению к фактической концентрации, выраженная в процентах, не превышает норматива стабильности градуировочного графика $K_{гр}$, представленного в таблице 6. Если это требование не выполняется, то проводят новую градуировку прибора.

Затем переходят к анализу образцов.

Таблица 6 – Норматив стабильности градуировочного графика

Наименование органической кислоты	Диапазон градуировочной характеристики, мг/дм^3	Норматив стабильности градуировочного графика $K_{гр}$, %
Щавелевая	0,5 – 10,0	10
Винная	5,0 – 100,0	13
Яблочная	5,0 – 100,0	9
Уксусная	5,0 – 100,0	9
Молочная	5,0 – 100,0	12
Лимонная	5,0 – 100,0	13
Янтарная	5,0 – 100,0	10

9.4 Подготовка пробы

Исследуемый продукт разбавляют элюирующим раствором в 40 раз. Для этого 2,5 см^3 продукта переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки элюирующим раствором. Затем пробу фильтруют с помощью медицинского шприца через съемный мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром пор $d_{пор}$= 0,20 мкм. Газированные образцы перед разбавлением дегазируют. Для этого 50 см^3 пробы переносят в химический стакан вместимостью 500 – 1 000 см^3, перемешивают стеклянной палочкой или шпателем 1 – 2 мин и оставляют на 5 – 10 мин до прекращения выделения пузырьков углекислоты.

10 Проведение измерений

Проводят анализ двух параллельных проб исследуемого образца. Каждую параллельную пробу хроматографируют не менее двух раз. Если рассчитанная массовая концентрация кислоты в испытуемой пробе превышает градуировочный диапазон, пробу разбавляют элюирующим раствором, подбирая коэффициент разбавления таким образом, чтобы полученное значение массовой концентрации кислоты попадало в диапазон градуировки, и повторяют измерение.

11 Обработка результатов

Массовую концентрацию органических кислот в пробе X_i, г/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_i = C_i \cdot K \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

где C_i – массовая концентрация органической кислоты в хроматографируемом растворе пробы, мг/дм^3;

10^{-3} – коэффициент пересчета в г/дм^3;

K – коэффициент разбавления, равный 40 в случае разбавления пробы по 9.4 или в случае разбавления в соответствии с разделом 10, рассчитываемый по формуле (3)

$$K = \frac{V_p}{V}, \quad (3)$$

где V – объем исходной пробы, см^3;

V_p – объем пробы, подготовленной к измерению, см^3.

Расчет массовой концентрации i-й кислоты производят до третьего десятичного знака.

За окончательный результат измерений X_{icp} принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, рассчитываемое по формуле (4), предел повторяемости r не превышает значения, указанные в таблице 2.

$$X_{icp} = \frac{X_{i1} + X_{i2}}{2}, \quad (4)$$

где X_{i1}, X_{i2} – результаты параллельных измерений массовой концентрации i-й кислоты в пробе, г/дм^3.

Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

12 Оформление результатов

12.1 Представление результата измерения с использованием показателя точности

Результат измерения при доверительной вероятности P = 0,95 представляют в следующем виде:

$$(X_{icp} \pm \Delta), \quad (5)$$

где X_{icp} – результат измерений, г/дм^3, полученный в соответствии с настоящей методикой и рассчитанный по формуле (4);

Δ – абсолютное значение показателя точности настоящей методики, г/дм^3, рассчитанное по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot X_{icp}, \quad (6)$$

где δ_i – относительное значение показателя точности настоящей методики для i-й кислоты, указанное в таблице 1, %;

X_{icp} – среднеарифметическое значение двух результатов единичных наблюдений, г/дм^3;

0,01 – коэффициент пересчета процентов.

Если значение массовой концентрации i-й кислоты X_i оказывается меньше нижнего предела измерения LOQ, дается односторонняя оценка результата измерений в виде

$$X_i < \text{LOQ}. \quad (7)$$

12.2 Представление результата измерения с использованием расширенной неопределенности

Результат измерений при доверительной вероятности P = 0,95 представляют в виде

$$(X_{icp} \pm U'), \quad (8)$$

где X_{icp} – результат измерений, г/дм^3, полученный в соответствии с настоящей методикой и рассчитанный в соответствии с разделом 11;

U' – расширенная неопределенность результата измерений, г/дм^3, рассчитанная по формуле

$$U' = 0{,}01 \cdot U \cdot X_{icp}, \quad (9)$$

где U – расширенная неопределенность результата измерений для i-й кислоты, указанная в таблице 1, %.

Результат измерений оформляют по форме, установленной в испытательной лаборатории.

Результат должен включать следующую информацию:

– наименование (шифр) пробы;

– дату проведения измерений;

– результаты параллельных определений;

– окончательный результат измерений;

– фамилии лиц, проводивших испытания.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Оперативный контроль повторяемости

Оперативный контроль повторяемости результатов параллельных измерений проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных измерений массовой концентрации органических кислот в анализируемой пробе r_k, рассчитанного по формуле (11), с пределом повторяемости r (для двух результатов единичных наблюдений), приведенным в таблице 2.

Условие повторяемости имеет вид

$$r_k \le r\,, \tag{10}$$

$$r_k = \frac{(X_1 - X_2)}{X_{ср}} \cdot 100, \tag{11}$$

где r_k – расхождение между двумя результатами параллельных измерений, %;

X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации i-й кислоты в анализируемой пробе, полученные в условиях повторяемости при выполнении измерений в соответствии с разделом 10, г/дм^3;

$X_{ср}$ – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой концентрации i-й кислоты в анализируемой пробе, г/дм^3;

r – предел повторяемости для двух результатов единичных наблюдений, приведенный в таблице 2, %.

Если условие (10) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры по их устранению.

13.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости результатов измерений проводят путем определения массовой концентрации i-й кислоты в анализируемой пробе двумя лабораториями. При этом сравнивают расхождение между результатами, полученными в двух лабораториях R_k, рассчитанное по формуле (13), с пределом воспроизводимости R (для двух результатов измерений), приведенным в таблице 2.

Условие воспроизводимости имеет вид

$$R_k \le R\,, \tag{12}$$

$$R_k = \frac{(X_1 - X_2)}{X_{ср}} \cdot 100\,, \tag{13}$$

где R_k – расхождение между результатами, полученными в двух лабораториях, %;

X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации i-й кислоты, полученные двумя лабораториями при выполнении измерений в соответствии с разделом 10, г/дм^3;

$X_{ср}$ – среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации i-й кислоты, полученных двумя лабораториями, г/дм^3;

R – предел воспроизводимости для двух результатов измерений, приведенный в таблице 2, %.

Если условие (12) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном превышении предела воспроизводимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры по их устранению.

13.3 Контроль точности

При проведении контроля точности используют рабочую пробу и рабочую пробу с разбавлением.

Рабочую пробу с разбавлением готовят в колбе вместимостью 100 см^3 при температуре 20 °С: вносят 20 см^3 элюирующего раствора, затем доводят объем колбы до метки рабочей пробой вина или виноматериала. Обе пробы анализируют в двух повторностях по настоящему стандарту.

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

$$\left|X_I - \eta X_P\right| \le 0{,}01 \cdot 1{,}6 \cdot X_I \cdot \delta\,, \qquad (14)$$

где X_I – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой концентрации *i*-й кислоты в рабочей пробе, г/дм^3;

X_P – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой концентрации *i*-й кислоты в рабочей пробе с разбавлением, г/дм^3;

η – коэффициент разбавления, равный 1,25;

δ – показатель точности, приведенный в таблице 1.

Примечание – Содержание *i*-й органической кислоты в рабочей пробе с разбавлением не должно выходить за диапазон измерения.

Если условие (14) не выполняется, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной, и процедуру повторяют с использованием другой рабочей пробы.

При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату контроля.

Приложение А
(справочное)

Типичные хроматограммы органических кислот

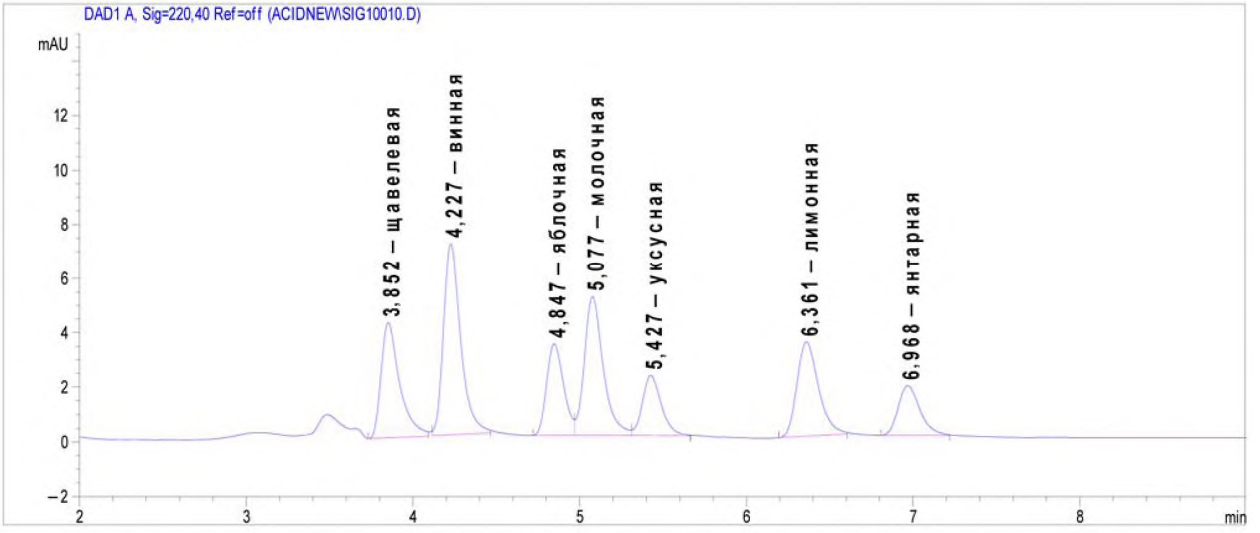


Рисунок А.1 – Типичная хроматограмма многокомпонентного градуировочного раствора органических кислот

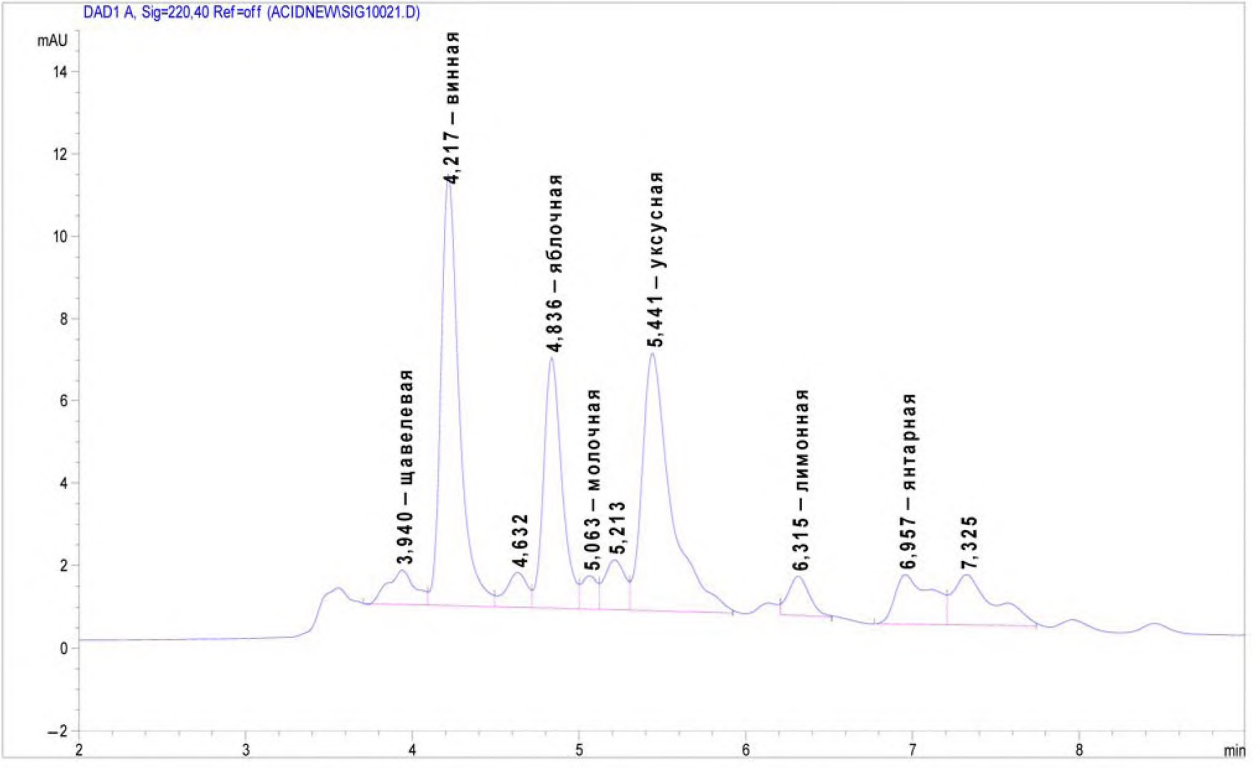


Рисунок А.2 – Типичная хроматограмма вина

Приложение Б
(справочное)

Градуировочные графики органических кислот

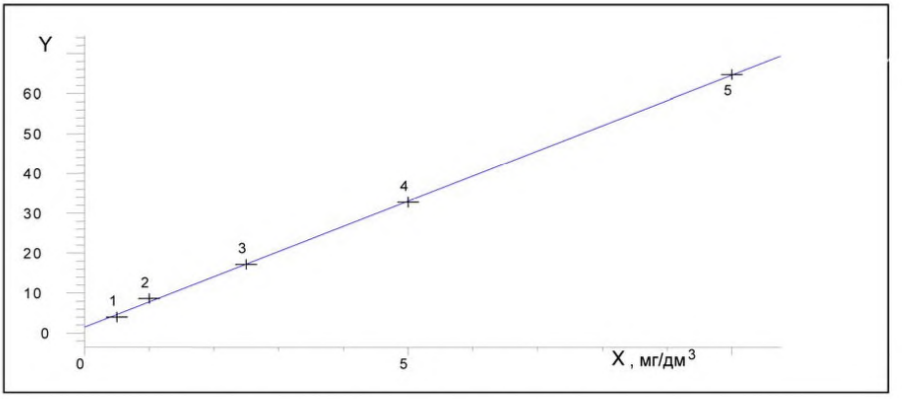


Рисунок Б.1 – Градуировочный график щавелевой кислоты

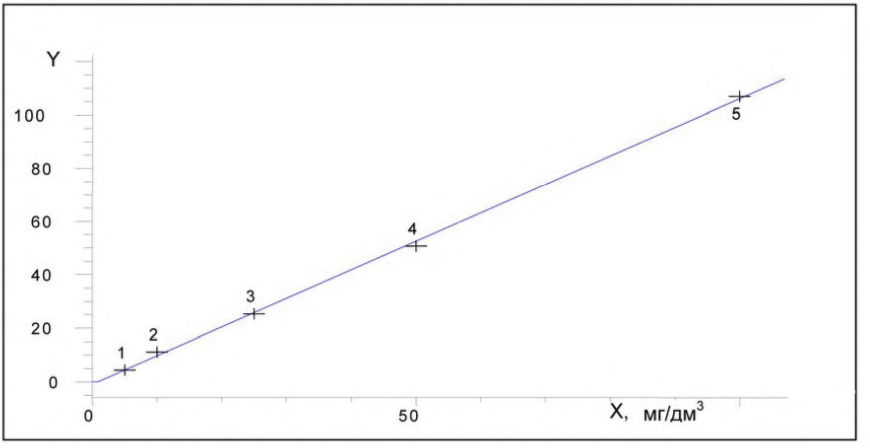


Рисунок Б.2 – Градуировочный график винной кислоты

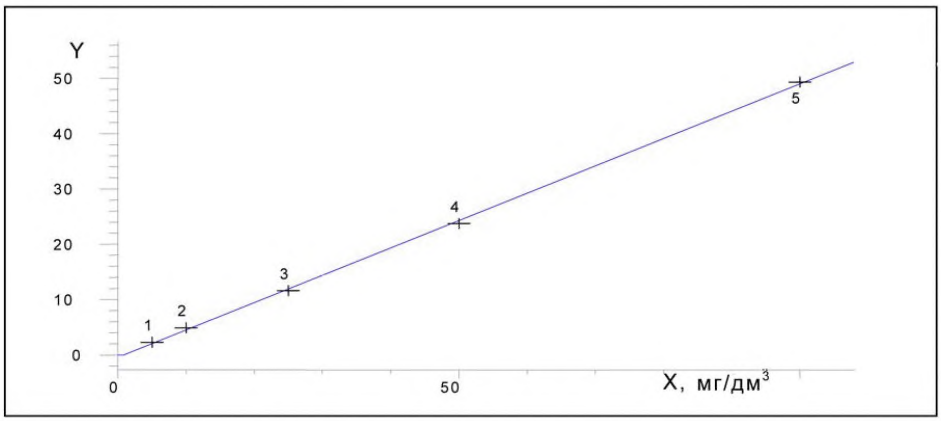


Рисунок Б.3 – Градуировочный график яблочной кислоты

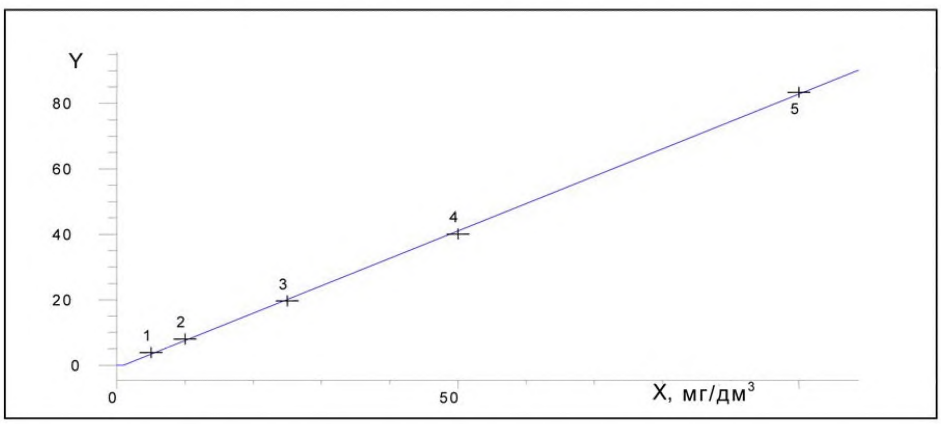


Рисунок Б.4 – Градуировочный график молочной кислоты

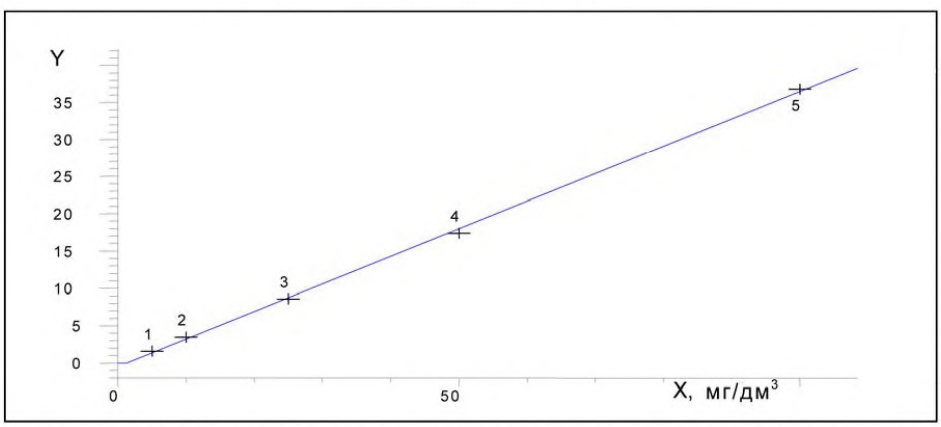


Рисунок Б.5 – Градуировочный график уксусной кислоты

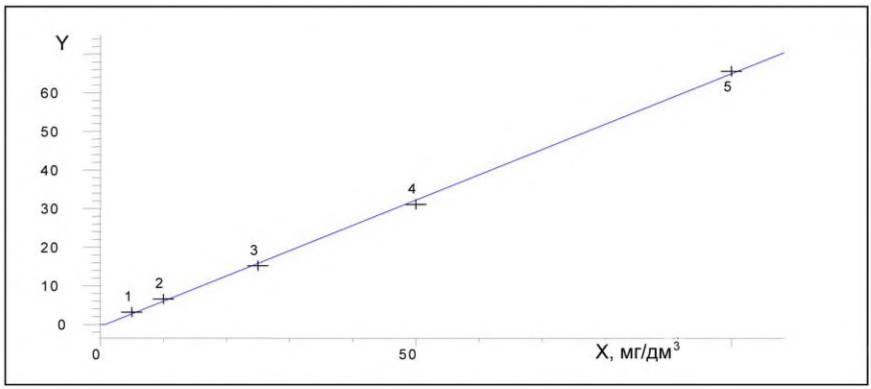


Рисунок Б.6 – Градуировочный график лимонной кислоты

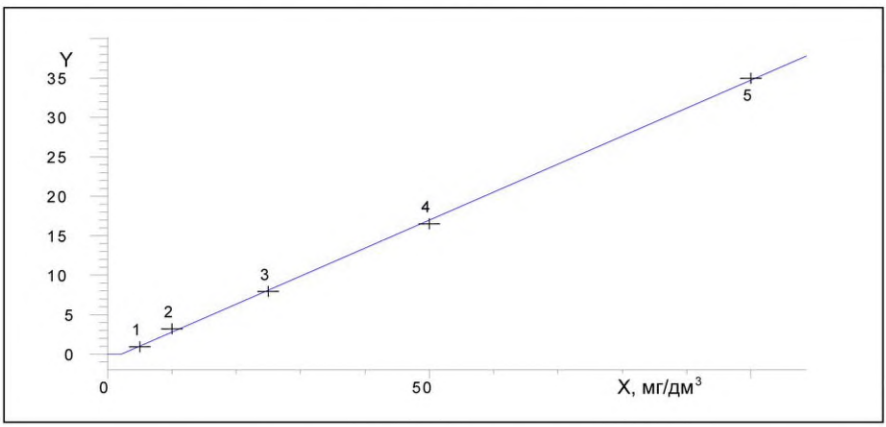


Рисунок Б.7 – Градуировочный график янтарной кислоты

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 22.09.2009. Подписано в печать 19.10.2009. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,74 Уч.- изд. л. 0,64 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0549409 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru