МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
33407—
2015**

КОНЬЯКИ, ДИСТИЛЛЯТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, БРЕНДИ

Определение содержания фенольных и фурановых соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 июля 2015 г. № 78-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016 г. № 1023-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33407—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт разработан на основе методики выполнения измерений МВИ.МН 2665—2007 «Определение содержания фенольных и фурановых соединений в коньячных спиртах, коньяках и коньячной продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методика выполнения измерений», аттестованной БелГИМ. Свидетельство об аттестации № 431/2007 от 28.03.2007 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном 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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации 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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЬЯКИ, ДИСТИЛЛЯТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, БРЕНДИ

Определение содержания фенольных и фурановых соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Cognac, cognac distillates and brandy.
Determination of phenol and furan compounds
by high performance liquid chromatography

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на коньяки, коньячные дистилляты и бренди и устанавливает метод определения массовой концентрации фенольных и фурановых соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее — ВЭЖХ) с использованием для регистрации диодно-матричного детектора.

Перечень соединений, определяемых в соответствии с настоящим стандартом: галловая кислота, 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол, 4-гидроксибензаль-дегид, ванилиновая кислота, 5-метилфурфурол, сиреневая кислота, ванилин, сиреневый альдегид, п-кумаровая кислота, синаповая кислота, конифериловый альдегид, синаповый альдегид, эллаговая кислота.

Диапазоны измерений для каждого соединения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемое соединение	Диапазон измерений, мг/дм^3
4-гидроксибензальдегид, ванилиновая кислота, 5-метил-фурфурол, сиреневая кислота, ванилин, сиреневый альдегид, п-кумаровая кислота, синаповая кислота, конифериловый альдегид, синаповый альдегид	0,10—20,00
галловая кислота, фурфурол	0,10—50,00
5-гидроксиметилфурфурол	0,10—250,00
эллаговая кислота	0,20—50,00

Предел измерений (*LOQ*) составляет 0,10 мг/дм^3 для всех определяемых соединений, для эллаговой кислоты — 0,20 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные 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 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 3639—79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта

ГОСТ ИСО 5725-6—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Издание официальное

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) 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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя за текущий год. 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 и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **предел измерений (*LOQ*):** Наименьшее значение массовой концентрации определяемого соединения, которое может быть измерено с установленной точностью в соответствии с настоящим стандартом.

3.2 **диапазон измерений:** Область значений массовой концентрации соединения в пробе, определяемая по настоящему стандарту.

4 Сущность метода

Метод основан на разделении смеси фенольных и фурановых соединений на хроматографической колонке с использованием градиентной системы элюирования. Идентификацию и количественное определение осуществляют с помощью диодно-матричного детектора по величине сигнала абсорбции, интегрированного по времени. Дополнительную идентификацию о соединении проводят спектральным методом.

5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

5.1 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.

5.2 Требования к квалификации операторов

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

6 Условия проведения измерений

При проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха ..... (20 ± 5) °С;
- температура приготовления растворов ..... (20 ± 2) °С;
- относительная влажность воздуха ..... (65 ± 15) %;
- частота переменного тока ..... (50 ± 5) Гц;
- напряжение в сети ..... (220 ± 10) Вт.

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

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

Баня ультразвуковая.

Весы лабораторные электронные, диапазон взвешивания 0,0100—220,0000 г, погрешность взвешивания 0,0003 г.

Хроматограф высокоэффективный жидкостной, включающий:

- насос бинарный с вакуумным дегазатором;
- термостат колонок;
- детектор диодно-матричный (диапазон длин волн 190—950 нм);
- автосамплер;
- систему управления и обработки данных;
- колонку аналитическую обращено-фазную хроматографическую длинной 250 мм, внутренний диаметр 4 мм, размер зерна 5 мкм*.

Иономер универсальный в комплекте с электродами, диапазон измерений от 1 до19 ед. pH, погрешность 0,05 ед. pH.

Устройство для фильтрации элюирующих растворов.

Виалы для автосамплера вместимостью 2 $см^3$.

Колбы 2–100–2, 2–250–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1–2–1–1, 1–2–1–5 по ГОСТ 29227.

Фильтры мембранные из регенерированной целлюлозы d = 47 мм, $d_{пор}$ = 0,45 мкм.

Фильтры мембранные из регенерированной целлюлозы d = 25 мм, $d_{пор}$ = 0,25 мкм.

Шприц медицинский вместимостью 5 $см^3$.

4-гидроксибензальдегид, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

5-гидроксиметилфурфурол, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

5-метилфурфурол, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Ванилин, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота ванилиновая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота калловая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х. ч.

Альдегид конифериловый, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Метанол для ВЭЖХ.

Кислота п-кумаровая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота синаповая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Альдегид синаповый, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота сиреневая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Альдегид сиреневый, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья высшей очистки.

Фурфурол, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота эллаговая, содержание основного вещества не менее 96,0 %.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками, а также материалов и реактивов по качеству не ниже указанных.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб продукции для определения фенольных и фурановых соединений проводят в соответствии с действующими нормативными документами на отбор проб соответствующего вида продукции.

Отбор проб должен обеспечивать однородность и репрезентативность представленной пробы.

Проба, доставленная в лабораторию на испытание, не должна быть повреждена или изменена во время транспортирования и хранения.

8.2 Приготовление элюирующих растворов

8.2.1 Приготовление элюирующего раствора В (0,5 %-ный водный раствор уксусной кислоты)

Пипеткой отбирают 5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты (плотностью 1,055 $г/см^3$), переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, содержащую 400—500 $см^3$ дистиллированной воды, хорошо перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. pH приготовленного элюирующего раствора В должен находится в диапазоне 2,95—3,05 ед. pH.

* Примером подходящего продукта является хроматографическая колонка LichroCART 250-4 Superspher 100 P-18. Данная информация приведена для удобства и не означает признания названного продукта пользователями настоящего стандарта.

8.2.2 Приготовление элюирующего раствора А

В качестве элюирующего раствора А используют метанол для ВЭЖХ.

Перед применением все растворы фильтруют через фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром 47 мм, диаметром пор 0,45 мкм.

8.2.3 Приготовление 50 %-ного (объемная доля) раствора этилового спирта

Готовят 1 дм^3 50 %-ного (объемная доля) раствора этилового спирта путем разбавления этилового ректификованного спирта из пищевого сырья высшей очистки. Объем этилового спирта, необходимый для разбавления, V_2, см^3, вычисляют по формуле

$$V_2 = \frac{C_2 \cdot V_1}{C_1}, \quad (1)$$

где C_2 — объемная доля этилового спирта, полученная после разбавления, %;

V_1 — объем приготавливаемого 50 %-ного раствора этилового спирта, см^3;

C_1 — объемная доля этилового спирта, измеренная в соответствии с ГОСТ 3639, %.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление многокомпонентного основного раствора «А» с массовой концентрацией определяемых соединений приблизительно 100 мг/дм^3 для каждого соединения

Навеску каждого соединения массой 0,0230—0,0270 г взвешивают непосредственно в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Результат взвешивания фиксируют с точностью до 0,0001 г. В колбу с навесками добавляют 100—120 см^3 раствора этилового спирта (см. 8.2.3). Раствор помещают в ультразвуковую баню на 15—20 мин при температуре 25 °С — 30 °С до полного растворения, доводят до метки раствором этилового спирта (см. 8.2.3) при температуре (20 ± 2) °С. Точную массовую концентрацию каждого соединения в растворе вычисляют с учетом содержания основного вещества по формуле

$$C_{A_i} = \frac{m_i \cdot P_i}{V_A} \cdot 10, \quad (2)$$

где C_{A_i} — массовая концентрация i-го соединения в растворе А, мг/дм^3;

m_i — масса навески i-го соединения, мг;

P_i — содержание основного вещества i-го соединения, %;

V_A — объем мерной колбы, см^3.

Основной раствор хранят в холодильнике при температуре от 3 °С до 8 °С в течение 3 мес.

8.3.2 Приготовление многокомпонентных градуировочных растворов определяемых соединений

Готовят шесть градуировочных растворов путем разбавления основного раствора «А» согласно таблице 2.

Таблица 2 — Схема приготовления градуировочных растворов

Номер раствора	Объем раствора «А» по 8.3.1, см^3	Массовая концентрация* градуировочного раствора, мг/дм^3	Объем градуировочных растворов, см^3
1	0,5	0,5	100
2	1	1	100
3	5	5	100
4	10	10	100
5	20	20	100
6	50	50	100
* Точное значение массовой концентрации основного компонента в градуировочных растворах вычисляют с учетом точных значений массовых концентраций компонента в основном растворе «А».			

Для проведения градуировки используют свежеприготовленные растворы.

8.4 Подготовка хроматографа к работе

Жидкостной хроматограф подготавливают к работе в соответствии с инструкциями фирмы-производителя оборудования.

8.4.1 Условия хроматографического анализа

Используют колонку и хроматографические условия разделения, обеспечивающие удовлетворительное разделение многокомпонентной смеси определяемых соединений [см. рисунок А.1 (приложение А)].

Элюенты:

- А = метанол по 8.2.2;
- В = 0,5 %-ный раствор уксусной кислоты, 2,95—3,05 ед. pH, приготовленный по 8.2.1.

Градиент:

- 95 % В;
- 10 мин 85 % В;
- 45 мин 60 % В;
- 55 мин 2 % В;
- 60 мин 95 % В.

Скорость потока: 0,6 $см^3$/мин.

Температура: 35 °С.

«Post time»: 10 мин.

Детектирование:UV-DAD, 280 нм.

8.5 Выполнение начальной градуировки

Для определения рабочего диапазона массовых концентраций и линейности функции градуировки выполняют начальную градуировку хроматографа. Ее выполняют для галловой кислоты, 5-гидроксиметилфурфурола, фурфурола, эллаговой кислоты по шести рабочим градуировочным растворам, для остальных определяемых соединений — по пяти рабочим градуировочным растворам (№ 1—5). Каждый раствор хроматографируют не менее двух раз. Градуировочная зависимость должна иметь вид $y = bx$. Параметры градуировочной зависимости рассчитывают путем анализа линейной регрессии скорректированных площадей пиков. Правильность построения градуировочного графика контролируют значением достоверности аппроксимации: $R^2 \geq 0,999$.

8.6 Подготовка проб

Отобранную и подготовленную в соответствии с 8.1 пробу фильтруют через систему шприц-фильтр (используя мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы $d = 25$ мм, $d_{пор} = 0,25$ мкм) в виалу для автосамплера. Подготовленная для измерения проба должна быть прозрачной.

9 Порядок проведения измерений

9.1 Оперативный контроль стабильности градуировки

Ежедневно перед началом измерений выполняют оперативный текущий контроль стабильности градуировочного графика. Для этого анализируют рабочий градуировочный раствор, массовая концентрация которого должна быть не менее 20 % от массовой концентрации максимального градуировочного раствора, хроматографируя его не менее двух раз. Первое измерение выбранного градуировочного раствора проводят перед началом выполнения анализа серии проб. Если разница между измеренной массовой концентрацией каждого соединения в выбранном градуировочном растворе и его фактической массовой концентрацией, выраженной в процентах, по отношению к фактической массовой концентрации, не превышает норматива стабильности градуировки $K_{гр}$, градуировку считают достоверной и переходят к анализу серии проб по 9.3. Если это требование не выполняется, то проводят повторную градуировку прибора.

Норматив стабильности градуировки составляет:

- для диапазона массовых концентраций от $0,2C_{макс}$ до $0,4C_{макс}$ (включительно) — 7 %;
- для диапазона массовых концентраций свыше $0,4C_{макс}$ до $C_{макс}$ (включительно) — 4 %,

где $C_{макс}$ — массовая концентрация максимального градуировочного раствора.

После завершения анализа проб проводят второе измерение выбранного градуировочного раствора, сравнивая результат измерений с нормативом стабильности градуировки так, как это описано выше. В случае невыполнения данного условия проводят повторное измерение выбранного градуировочного раствора. Если при этом полученные значения снова не удовлетворяют вышеприведенным требованиям, выявляют и устраняют причины несоответствия, а затем вновь проводят измерения серии проб.

При проведении измерений с ручным вводом проб серия состоит из 6—10 проб. При проведении измерений с вводом пробы автосамплером серия состоит из 10—15 проб.

9.2 Контроль чистоты системы

Для контроля степени чистоты реактивов и правильности работы хроматографа, а также для предотвращения появления ложноположительных пиков необходимо проводить измерение «холостой» пробы. Измерение «холостой» пробы проводят после измерения градуировочного раствора при проверке стабильности градуировки, а также после выполнения анализа серии проб. В качестве «холостой» пробы используют раствор этилового спирта, приготовленного по 8.2.3, прошедшего процедуру пробоподготовки по 8.6. Если в «холостой» пробе обнаруживают любое из определяемых соединений, выявляют причины и устраняют источники загрязнения.

9.3 Выполнение измерений пробы

Проводят измерение подготовленной по 8.6 пробы.

Пробу хроматографируют не менее двух раз. Пики соединений в пробе должны быть правильно проинтегрированы, при необходимости результаты интегрирования площади пика корректируют. Если вычисленная массовая концентрация соединения в определяемой пробе превышает верхнюю границу диапазона градуировки, пробу разбавляют раствором этилового спирта, приготовленного по 8.2.3 и повторяют измерение.

9.4 Идентификация индивидуальных соединений

При отсутствии пика определяемого соединения на характеристическом времени удерживания делают вывод, что данное соединение в пробе отсутствует.

Если время удерживания определяемого соединения на хроматограмме определяемой пробы совпадает со временем удерживания определяемого соединения градуировочного раствора, то предполагают, что данное соединение в пробе присутствует.

Для дополнительной идентификации определяемого соединения результат подтверждают сравнением спектра поглощения определяемого соединения в определяемой пробе с данными спектральных библиотек для определяемого соединения.

Одновременно необходимо оценить возможность присутствия загрязняющих примесей в определяемом соединении по чистоте пика с помощью статистического анализа, выполняемого программным обеспечением путем автоматического сопоставления спектрограмм.

Значения показателя качества совпадения спектров «Match factor» в диапазоне 900—990 свидетельствуют о некотором спектральном сродстве идентифицируемых соединений. Все значения ниже 900 означают, что рассматриваются две спектрограммы различных веществ.

Заключение о присутствии искомого соединения в пробе можно сделать только в случае, если величина показателя качества совпадения спектров («Match factor») по результатам анализа спектрограмм находится в интервале 990—1000.

10 Обработка и оформление результатов измерений

10.1 Вычисление массовой концентрации определяемого соединения в пробе

Массовую концентрацию i-го соединения в пробе C_i, мг/дм^3, вычисляют по формуле

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

где C_{xi} — массовая концентрация i-го соединения, полученная по градуировочному графику, мг/дм^3;

K — коэффициент разбавления, вычисляемый по формуле

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

где V_p — объем разбавленного раствора пробы, см^3;

V_a — объем исходного раствора пробы, см^3.

10.2 Односторонняя оценка массовой концентрации определяемого соединения в пробе

Если величина C_i меньше предела измерения метода C_{LOQ}, то вычисления по 10.1 не проводят, а дают одностороннюю оценку массовой концентрации i-го соединения в пробе, мг/дм^3, в виде:

$$C_i < C_{LOQ}, \quad (5)$$

где C_{LOQ} — предел измерения метода.

Предел измерения метода составляет:

C_{LOQ} = 0,1 мг/дм^3 для всех определяемых соединений за исключением эллаговой кислоты;

C_{LOQ} = 0,2 мг/дм^3 для эллаговой кислоты.

10.3 Окончательный расчет результата измерений

За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, округленное до первого десятичного знака, при выполнении условия повторяемости по 12.1.

$$\overline{C_{i1}} = \frac{C_{i1} + C_{i2}}{2}, \quad (6)$$

где C_{i1}, C_{i2} — результаты параллельных определений массовой концентрации i-го соединения в пробе, мг/дм^3.

Окончательный результат определения массовой концентрации фенольных и фурановых соединений при доверительной вероятности P = 0,95 представляют в следующем виде

$$(\overline{C} \pm \Delta), \text{ мг/дм}^3, \quad (7)$$

где $\overline{C}$ — результат измерений, полученный в соответствии с настоящим методом и вычисленный согласно разделу 10, мг/дм^3;

$\pm\Delta$ — абсолютное значение показателя точности метода, мг/дм^3.

Абсолютное значение показателя точности Δ, мг/дм^3, вычисляют, используя относительное значение показателя точности метода δ, %, указанное в таблице 3, по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta\, \overline{C}, \quad (8)$$

где 0,01 — коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{C}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений, мг/дм^3.

11 Показатели точности метода

Настоящий стандарт обеспечивает измерение массовой концентрации фенольных и фурановых соединений в указанном выше диапазоне с приписанными характеристиками погрешности, указанными в таблице 3.

Таблица 3 — Основные метрологические характеристики метода определения фенольных и фурановых соединений

Наименование соединения	Интервал значений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование показателя (P = 0,95, n = 2)		
		Предел повторяемости (сходимости) r, %	Предел воспроизводимости R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности метода) δ, %
Галловая кислота	От 0,10 до 10,00 включ.	6	18	14
	Св. 10,00 до 50,00 включ.	4	11	9
5-гидроксиметилфурфурол	От 0,10 до 35,00 включ.	5	14	11
	Св. 35,00 до 250,00 включ.	3	8	6
Фурфурол	От 0,10 до 10,00 включ.	6	18	14
	Св. 10,00 до 50,00 включ.	4	11	9
4-гидроксибензальдегид Ванилиновая кислота 5-метилфурфурол Сиреневая кислота	От 0,10 до 4,00 включ. Св. 4,00 до 20,00 включ.	8 4	20 13	16 11

Окончание таблицы 3

Наименование соединения	Интервал значений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование показателя (P = 0,95, n = 2)		
		Предел повторяемости (сходимости) r, %	Предел воспроизводимости R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности метода) δ, %
Ванилин Сиреневый альдегид п-кумаровая кислота Синаповая кислота Конифериловый альдегид Синаповый альдегид	От 0,10 до 4,00 включ. Св. 4,00 до 20,00 включ.	8 4	20 13	16 11
Элаговая кислота	От 0,20 до 10,00 включ. Св. 10,00 до 50,00 включ.	9 6	22 16	17 13

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

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений

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

Вычисляют абсолютное расхождение между результатами единичных измерений $|C_1 - C_2|$, значение которого сравнивают с пределом повторяемости, приведенным в таблице 3.

Повторяемость результатов признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|C_1 — C_2| \le 0{,}01 \cdot r_{отн} \cdot C_{ср}. \quad (9)$$

При превышении предела повторяемости измерение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, их устраняют и измерение повторяют.

12.2 Оперативный контроль воспроизводимости результатов измерения

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

Каждая из двух лабораторий проводит измерения в соответствии с разделом 9 и получает результат измерений, обеспечивая контроль повторяемости по 12.1.

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

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\overline{C}_1 + \overline{C}_2}{2}. \quad (10)$$

Вычисляют абсолютное расхождение между результатами измерений $|\overline{C}_1 — \overline{C}_2|$ полученными в двух лабораториях, значение которого сравнивают с пределом воспроизводимости, приведенным в таблице 3.

Результат признают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\overline{C}_1 - \overline{C}_2| \le 0{,}01 \cdot R_{отн} \cdot \overline{\overline{C}}. \quad (11)$$

При превышении указанного предела воспроизводмости контрольное измерение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, их устраняют и измерение повторяют.

12.3 Проведение оперативного контроля качества измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений предусматривает:
- проведение контрольной процедуры с использованием метода добавок;
- вычисление результата контрольной процедуры K_k;
- вычисление (установление) норматива контроля K;
- реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля);
- принятие решений по результатам контроля.

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

12.3.1 Проведение контрольной процедуры

Оперативный контроль процедуры измерений выполняют 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 соединения в пробах.

Для проведения контрольной процедуры рабочую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку одного или нескольких соединений. Величину добавки выбирают в зависимости от массовой концентрации соединения в пробе без добавки, установленной по результатам предварительного анализа пробы, в размере от 50 % до 150 %. При этом содержание соединения в пробе с добавкой не должно превышать верхней границы диапазона измерений метода.

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 ($\overline{C}_{n+d}$) используют среднеарифметические значения двух результатов единичных измерений, расхождения между которыми не превышают предела повторяемости, указанного в таблице 3.

12.3.2 Вычисление результата контрольной процедуры K_k

Результат контрольной процедуры K_k, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$K_k = \overline{C} - C_k, \quad (12)$$

где $\overline{C}$ — результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого соединения, мг/дм^3;

C_k — контрольное значение массовой концентрации определяемого соединения, мг/дм^3.

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

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

где $\overline{C}_{n+d}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений массовой концентрации определяемого соединения в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\overline{C}_n$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений массовой концентрации определяемого соединения в пробе без добавки, мг/дм^3;

C_d — вычисленная величина добавки определяемого соединения, мг/дм^3.

12.3.3 Вычисление норматива контроля K

Норматив контроля K, мг/дм^3 (мг/кг), вычисляют по формуле

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

где $\pm\Delta_{Cn}$ — характеристика погрешности результатов контрольного измерения, мг/дм^3, соответствующая содержанию соединения в пробе без добавки;

$\pm\Delta_{Cn+d}$ — характеристика погрешности результатов контрольного измерения, мг/дм^3, соответствующая содержанию соединения в пробе с добавкой, вычисленная по формуле

$$\pm\Delta_{Cn+d} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C}_{n+d}\,, \tag{15}$$

где 0,01 — коэффициент для пересчета процентов;

$\pm\delta$ — относительное значение характеристики погрешности результатов измерений по методу, %, указанное в таблице 5;

$\overline{C}_{n+d}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений массовой концентрации соединения в пробе с добавкой, мг/дм^3.

Характеристику погрешности результатов контрольного измерения $\pm\Delta_{Cn}$, мг/дм^3 (мг/кг), соответствующую содержанию соединения в пробе без добавки, вычисляют по формуле

$$\Delta_{Cn} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C}_{n}\,, \tag{16}$$

где 0,01 — коэффициент для пересчета процентов;

$\pm\delta$ — относительное значение характеристики погрешности результатов измерений по методу, %, указанное в таблице 3;

$\overline{C}_{n}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений массовой концентрации определяемого соединения в пробе без добавки, мг/дм^3.

12.3.4 Реализация решающего правила контроля и принятие решений по результатам контроля

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|K_k| \le K\,. \tag{17}$$

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)

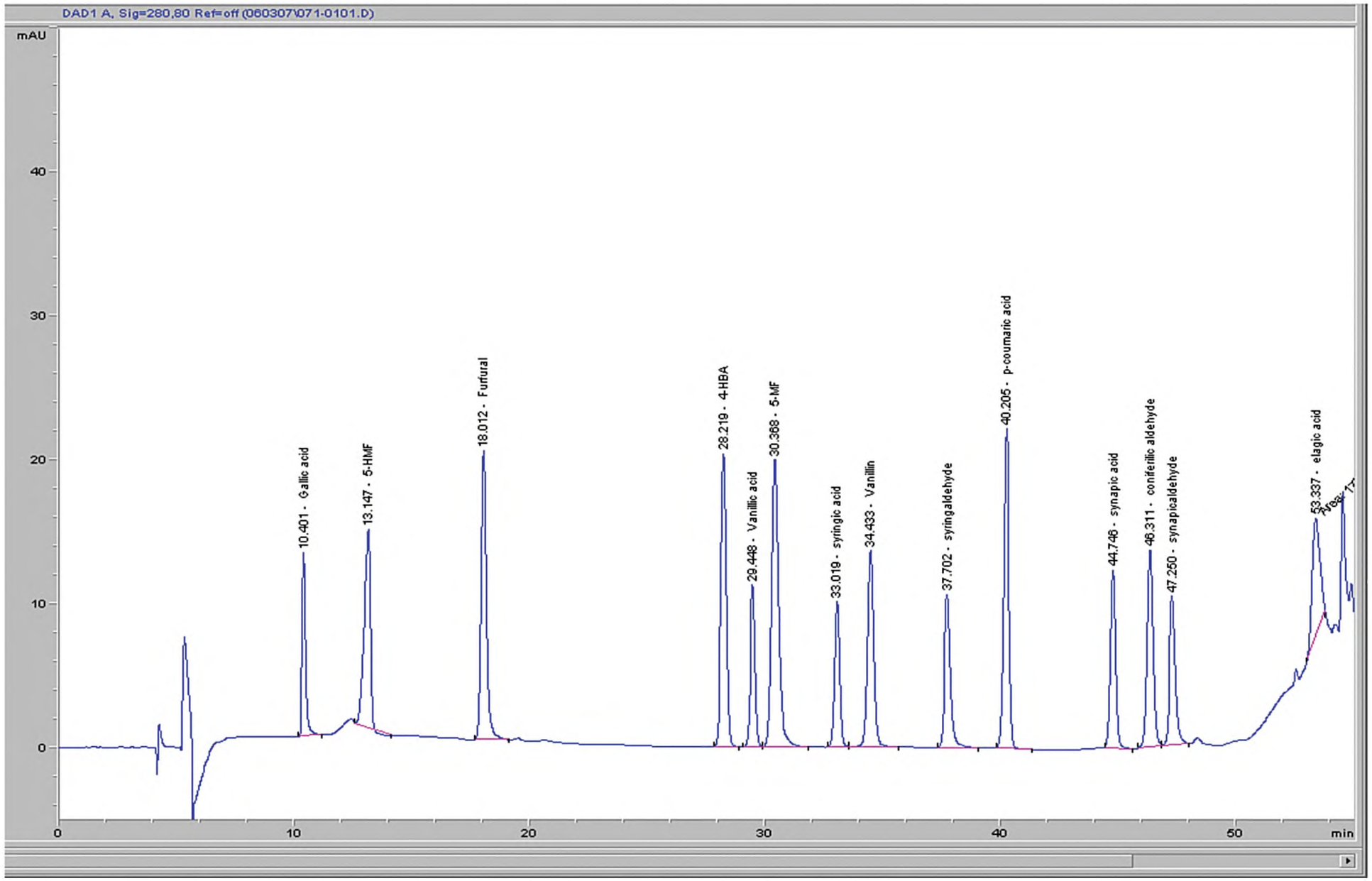

Рисунок А.1 — Типичная хроматограмма смеси фенольных и фурановых соединений

УДК 663.241:543.544.5:006.354 МКС 67.160.10

Ключевые слова: фенольные соединения, фурановые соединения, коньяки, коньячные дистилляты, бренди, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Редактор *Л. Л. Штендель*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *И. А. Королева*
Компьютерная верстка *А. С. Тыртышного*

Сдано в набор 06.09.2016. Подписано в печать 07.09.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 39 экз. Зак. 2110.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru