
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР САДОВОДСТВА, ВИНОГРАДАРСТВА,
ВИНОДЕЛИЯ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ФЕНОЛЬНЫХ И ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ, БРЕНДИ, КОНЬЯКАХ
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

**Краснодар
2023**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Северо-Кавказский Федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (ФГБНУ СКФНЦСВВ)

2 УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ Приказом директора ФГБНУ СКФНЦСВВ от 04.10.2023 г. № 159

3 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

4 СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

Методика измерений аттестована Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») (Аттестат аккредитации № 01.00143-2013 от 11.12.2013г.).

Свидетельство об аттестации методики измерений №08-47/541.01.00143-2013.2023 от 05.10.2023

5 СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах <https://fgis.gost.ru/fundmetrology> в разделе «Аттестованные методики (методы) измерений» и <http://www.fcao.ru>.

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации фенольных и фурановых соединений в коньячных дистиллятах, бренди, коньяках методом капиллярного электрофореза. Диапазоны измерений массовых концентраций для каждого соединения приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Определяемое соединение	Диапазоны измерений, мг/дм ³
Фенольные соединения	
синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксibenзальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота	0,1-100,0
эллаговая кислота	0,2-100,0
Фурановые соединения	
5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол	0,1-250,0

Настоящая методика предназначена для использования при идентификации коньячных дистиллятов, бренди, коньяков.

Данная методика измерений включает два этапа, соответствующие группам определяемых соединений. На первом этапе производится определение содержания фенольных соединений с помощью капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). На втором этапе измерений определяют массовую концентрацию фурановых соединений посредством мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ).

Перечень соединений, определяемых в соответствии с настоящим документом: синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксibenзальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, эллаговая кислота, галловая кислота, 5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31730-2012 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51723-2001 Спирт этиловый питьевой 95%-ный. Технические условия

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

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов с показателями точности измерений, не превышающих значений, приведенных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений фенольных и фурановых соединений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности, точности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_s, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при $P= 0,95$), $\pm\delta, \%$
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксибензальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота				
от 0,1 до 1,0 вкл.	5	6	8	15
св. 1,0 до 100,0 вкл.	3	4	5	10
Эллаговая кислота				
от 0,2 до 1,0 вкл.	5	6	8	15
св. 1,0 до 100,0 вкл.	3	4	5	10
5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол				
от 0,1 до 10,0 вкл.	5	7	8	17
св. 10,0 до 250,0 вкл.	4	6	6	12

*- соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений используют следующие средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

Система капиллярного электрофореза, оснащенная кварцевым капилляром длиной не менее 50 см до детектора, внутренним диаметром 75 мкм, спектрофотометрическим детектором, работающим в интервале длин волн от 200 до 400 нм и электронно-вычислительной машиной (компьютером) с программным обеспечением для обработки электрофореграмм, например система капиллярного электрофореза «Капель» (НПФ Люмэкс).

Весы лабораторные специального или высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

Термометр жидкостной стеклянный с диапазоном измерения от 0 до 100 °С и ценой деления 1 °С по ГОСТ 28498.

Пипетки градуированные 1(2)-2-2-1, 1(2)-2-2-2, 1(2)-2-2-5, 1(2)-2-2-10 по ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 1-2-1; 2-2-5; 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2а-100-2, 2-250-2 по ГОСТ 1770.

4.2 Вспомогательные устройства

Центрифуга лабораторная с частотой вращения ротора не менее 6000 оборотов/мин.

Стаканы низкие Н-2-50-ТХС по ГОСТ 25336.

Пробирки одноразовые (типа Эппендорф) вместимостью 1,5 см³.

Водяная баня.

Шприц медицинский вместимостью 5 см³.

Холодильник бытовой, обеспечивающий поддержание температуры (от 2 до 8) °С

Стеклянная палочка

Ёмкости из стекла для хранения растворов

Ёмкости из полиэтилена для хранения растворов

4.3 Реактивы и материалы

Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Кислота соляная квалификации х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 3118.

Натрия гидроокись квалификации х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4328.

Додецилсульфат натрия, ч.д.а. или х.ч.

Натрий тетраборнокислый 10-водный, х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4199.

Пропанол (пропиловый спирт) х.ч.

Спирт этиловый пищевой 95 %-ный по ГОСТ 5962.
4-гидроксibenзальдегид, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
5-гидроксиметилфурфурол, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
5-метилфурфурол, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Ванилин, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота ванилиновая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота галловая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Альдегид конифериловый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота п-кумаровая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота синаповая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Альдегид синаповый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота сиреневая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Альдегид сиреневый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.
Фурфурол, содержание основного вещества не менее 96,0 %.
Кислота эллаговая. содержание основного вещества не менее 96,0 %.
Фильтры мембранные из регенерированной целлюлозы $d=25$ мм
 $d_{\text{пор}}=0,45$ мкм.

Примечание - Допускается использование других средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другим документам по стандартизации, в том числе импортным.

5 Метод измерений

Метод измерений основан на разделении и количественном определении массовой концентрации фенольных соединений методом капиллярного зонного электрофореза и массовой концентрации фурановых соединений методом капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на используемый прибор.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

6.4 Контроль состояния параметров окружающей среды в лаборатории проводят по требованиям, документам и приборам, имеющимся в лаборатории.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование, владеющие навыками проведения анализа методом капиллярного электрофореза, прошедших соответствующий инструктаж, получивших удовлетворительные результаты контрольных измерений.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (23 ± 5) °С;
- атмосферное давление (96 ± 11) кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и подготовка проб

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 31730.

Исследуемый образец разбавляют дистиллированной водой до концентрации фенольных соединений не более 10 мг/дм³, для фурановых соединений – не более 50 мг/дм³. Затем пробу фильтруют через систему шприц-фильтр (используя мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы $d = 25$ мм. $D_{\text{пор}} = 0,45$ мкм) в пробирку типа Эппендорф в объеме 0,8 см³. Подготовленная для измерения проба должна быть прозрачной. После пробу центрифугируют 4 мин при 6000 оборотов/мин для удаления растворенного воздуха.

9.2 Приготовление буферных и вспомогательных растворов

9.2.1 Гидроксид натрия, раствор с массовой долей 4 %

В (50–60) см³ дистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия. По окончании растворения раствор разбавляют дистиллированной водой до объема 100 см³. Срок хранения в сосуде из полиэтилена с плотно закрывающейся крышкой – два месяца.

9.2.2 Соляная кислота, раствор с массовой долей 3,5 %

В мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 70 см³ дистиллированной воды, затем помещают 8,3 см³ соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

9.2.3 Тетраборат натрия [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$], раствор молярной концентрации 0,05 моль/дм³

В стакан вместимостью 50 см³ отбирают навеску ($1,906 \pm 0,001$) г тетрабората натрия, добавляют 20 см³ дистиллированной воды (хранившейся с момента приготовления не более 4 суток) и перемешивают стеклянной палочкой. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу с шлифованной пробкой вместимостью 100 см³, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора при комнатной температуре – 3 месяца.

9.2.4 Приготовление раствора додецилсульфата натрия молярной концентрации 0,2 моль/дм³.

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 1,44 г додецилсульфата натрия, добавляют 10 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают, выдерживают на водяной бане при температуре от 40 °С до 45 °С до полного растворения и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора — не более 3 мес.

9.2.5 Рабочий буферный раствор (ведущий электролит) № 1 для определения фенольных соединений

Раствор тетрабората натрия по 9.2.3, дистиллированную воду и пропиловый спирт смешивают в объемных соотношениях 2:7:1. Не допускают хранение рабочего буферного раствора более 2 суток с момента приготовления при нормальных условиях в плотно закупоренном сосуде с шлифованной или полиэтиленовой пробкой. Полученный рабочий буферный раствор помещают в пробирки типа Эппендорфа в объеме 0,8 см³ и центрифугируют в течение 4 мин при 6000 оборотов/мин.

9.2.6 Рабочий буферный раствор (ведущий электролит) № 2 для определения фурановых соединений

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают при помощи пипеток 5 см³ раствора натрия тетраборнокислого по 9.2.3, 10 см³ раствора додецилсульфата натрия по 9.2.4 и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в другой сосуд с завинчивающейся крышкой, отбрасывая первую порцию фильтрата от 1 до 1,5 см³. В ведущем электролите молярная концентрация

натрия тетраборнокислого составляет 10 ммоль/дм³, молярная концентрация додецилсульфата натрия 80 ммоль/дм³.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – не более 1 мес.

9.3 Подготовка прибора и порядок проведения анализа

Прибор подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают следующие рабочие параметры для определения фенольных соединений:

- длина волны спектрофотометрического детектора – 373 нм, 280 нм.;
- напряжение – 25 кВ;
- дозирование пробы – пневматическое при давлении 30 мБар в течение 10 с при напряжении 0 кВ;
- время анализа – 20 мин;
- рекомендуется термостатирование капилляра при температуре 25 °С.

Для определения фурановых соединений устанавливают следующие рабочие параметры:

- длина волны спектрофотометрического детектора – 284 нм;
- напряжение – 25 кВ;
- дозирование пробы – пневматическое при давлении 30 мБар в течение 5 с при напряжении 0 кВ;
- время анализа – 10 мин;
- рекомендуется термостатирование капилляра при температуре 25 °С.

9.3.1 Порядок проведения анализа при определении содержания фенольных соединений

При выполнении анализа необходимо изменение условий регистрации электрофореграммы, а именно изменение рабочей длины волны после появления пика ванилина. Регистрацию электрофореграммы проводят при длине волны 373 нм, изменяя ее на 280 нм во время записи электрофореграммы перед выходом сиреневой, п-кумаровой, ванилиновой, эллаговой и галловой кислот.

Примечание – Необходимость переключения длины волны связана с тем, что в некоторых пробах встречается примесь, имеющая широкий пик в области выхода пиков ароматических кислот и мешающая их количественному определению. Этот эффект отсутствует при длине волны 280 нм.

Перед проведением измерений подготавливают капилляр к работе, промывая его последовательно раствором соляной кислоты в течение 10 мин, дистиллированной водой – 5 мин, раствором гидроокиси натрия в течение 10 мин, дистиллированной водой в течение 5 мин и рабочим буферным раствором в течение 5 мин.

Капилляр промывают каждый раз при включении прибора. Между проведением измерений капилляр промывают рабочим буферным раствором

в течение 3 мин. При сильном загрязнении капилляра, которое проявляется в искажении электрофореграммы, а также, если время миграции какого-либо из определяемых компонентов отличается более чем на 5 % от установленных градуировочных характеристик, необходимо повторение начальной промывки.

9.3.2 Порядок проведения анализа при определении содержания фурановых соединений

Регистрацию электрофореграммы проводят при длине волны 284 нм. Подготовка капилляра к работе аналогично, что и в п.9.3.1.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Основной градуировочный раствор смеси фенольных соединений с концентрацией 100 мг/дм³

Отбирают навески фенольных соединений (синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксibenзальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, эллаговая кислота, галловая кислота) массой точно (0,0250±0,0001) г каждое и вносят в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ этилового спирта, перемешивают содержимое и доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом. Срок хранения основного градуировочного раствора не более 3 месяцев в стеклянной таре с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

9.4.2 Рабочие градуировочные растворы фенольных соединений массовой концентрацией 0,5; 2,0; 10 мг/дм³.

Рабочие градуировочные растворы массовой концентрацией 2,0 и 10 мг/дм³ готовят из основного градуировочного раствора, приготовленного по п. 9.4.1. Для этого вносят в две мерные колбы с пришлифованными пробками вместимостью 100 см³ пипетками 2 и 10 см³ основного градуировочного раствора соответственно, затем доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой, закрывают колбы пробками и тщательно перемешивают.

Рабочий градуировочный раствор массовой концентрацией 0,5 мг/дм³ готовят разбавлением в 20 раз рабочего градуировочного раствора массовой концентрацией 10 мг/дм³. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ с пришлифованной пробкой вносят пипеткой 5 см³ рабочего градуировочного раствора массовой концентрацией 10 мг/дм³, затем доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают.

Срок хранения растворов не более 2 недель в стеклянной упаковке с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

9.4.3 Основной градуировочный раствор смеси фурановых соединений с концентрацией 1000 мг/дм³

Отбирают навески фурановых соединений (5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол) массой точно (0,0250±0,0001) г каждое и вносят в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 см³, добавляют 10 см³ этилового спирта, перемешивают содержимое и доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом. Срок хранения основного градуировочного раствора не более 3 месяцев в стеклянной таре с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

9.4.4 Рабочие градуировочные растворы фурановых соединений массовой концентрацией 0,5; 5; 50 мг/дм³

Рабочий градуировочный раствор фурановых соединений массовой концентрацией 50 мг/дм³ готовят из основного градуировочного раствора, приготовленного по п. 9.4.3. Для этого вносят в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см³ пипеткой 5 см³ основного градуировочного раствора, затем доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают.

Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией 0,5 и 5,0 мг/дм³ готовят разбавлением в 100 и 10 раз соответственно рабочего градуировочного раствора массовой концентрацией 50 мг/дм³. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см³ с пришлифованными пробками вносят пипетками 1 и 10 см³ рабочего градуировочного раствора массовой концентрацией 50 мг/дм³, затем доводят объемы растворов в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают колбы пробками и тщательно перемешивают.

Срок хранения растворов не более 2 недель в стеклянной таре с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

9.5 Градуировка прибора

Проведение градуировки прибора проходит в два этапа:

- градуировка на определение фенольных соединений;
- градуировка на определение фурановых соединений

Рабочие градуировочные растворы фенольных соединений с массовой концентрацией 0,5; 2,0; 10,0 мг/дм³ отбирают пипеткой в объеме 0,8 см³ в пробирку типа Эппендорфа и центрифугируют в течение 4 мин при 6000 оборотов/мин для удаления растворенного воздуха.

Определение массовых концентраций фенольных соединений в градуировочном растворе проводится путем пневматического дозирования проб (30 мБар, 10 с) и регистрации полученных данных в течение 20 мин в виде электрофореграмм в соответствии с п. 9.3.

Рабочие градуировочные растворы фурановых соединений с массовой концентрацией 0,5; 5,0; 50,0 мг/дм³ отбирают пипеткой в объеме 0,8 см³ в

пробирку типа Эппендорф и центрифугируют в течение 4 мин при 6000 оборотов/мин для удаления растворенного воздуха.

Определение массовых концентраций фурановых соединений в градуировочном растворе проводится путем пневматического дозирования проб (30 мБар, 5 с) и регистрации полученных данных в течение 10 мин в виде электрофореграмм в соответствии с п. 9.3.

Результаты первого измерения из каждой порции буферного раствора отбрасывают. Содержимое одной пробирки с рабочим буферным раствором можно использовать для выполнения не более пяти измерений.

По окончании работы капилляр промывают последовательно дистиллированной водой в течение 3 мин, раствором гидроокиси натрия (п. 9.2.1) – 10 мин, дистиллированной водой – 3 мин. После промывки концы капилляра опускают в пробирки типа Эппендорфа с дистиллированной водой.

Градуировочную характеристику устанавливают, обрабатывая экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения. Градуировка признается удовлетворительной, если коэффициент корреляции, рассчитанный программой, будет не менее 0,99. Измерения выполняют не менее двух раз в рабочих параметрах (п. 9.3). Типовая электрофореграмма анализа градуировочной смеси фенольных соединений приведена на рисунке А.1. Типовая электрофореграмма анализа градуировочной смеси фурановых соединений приведена на рисунке А.3.

Градуировку обязательно проводят вновь в следующих случаях:

- при замене капилляра;
- при замене хотя бы одного из компонентов буферного раствора;
- при изменении рабочих параметров прибора;
- при отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики.

Примеры электрофореграмм приведены в приложении А.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики заключается в определении параметров этой характеристики через установленные промежутки времени, сопоставлении их с первоначальными параметрами и оценки на этой основе возможности продолжения текущих измерений.

Средствами контроля являются рабочие градуировочные растворы, приготовленные по 9.4 - далее образцы для градуировки.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot C \cdot G_{sp}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное содержание определяемого компонента в образце для градуировки, мг/дм³;

G_{sp} – норматив контроля градуировочной характеристики при $P=0,95$.

($G_{sp} = 10 \%$).

При этом время удерживания каждого из определяемых компонентов не должно отличаться от установленных при градуировке более чем на 5 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного компонента образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль с использованием образцов для градуировки, предусмотренных методикой измерений. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики ее устанавливают заново.

10 Выполнение измерений

10.1 Регистрация аналитических сигналов на приборе

При выполнении измерений массовых концентраций фенольных и фурановых соединений в пробах коньячного дистиллята, бренди, коньяка выполняют следующие операции:

Подготовленный образец коньячного дистиллята, бренди, коньяка помещают в устройство для ввода проб прибора и проводят измерения в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора, аналогично операциям, выполняемым при градуировке прибора, установив рабочие параметры, указанные в п. 9.3.

Регистрируют пики в области времени миграции, соответствующего каждому компоненту градуировочной смеси. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости. Идентификацию пиков проводят по времени удерживания компонентов, полученных при установлении градуировочной характеристики. В случае затруднения идентификации какого-либо компонента, рекомендуется использовать метод добавок. Для этого в анализируемую пробу вносится идентифицируемый компонент с расчетом на увеличение его концентрации на $(100 \pm 50) \%$ и измерение повторяют. Увеличение высоты соответствующего пика свидетельствует о правильной идентификации.

Если измеренные значения массовой концентрации одного или нескольких компонентов в пробе превышают верхние границы диапазонов градуировочной характеристики, то пробу разбавляют дистиллированной водой так, чтобы массовая концентрация компонентов в полученном растворе находилась в середине линейного диапазона измеряемых значений массовой концентрации, и повторяют регистрацию электрофореграмм.

Коэффициент разбавления пробы вычисляют по формуле:

$$k = V_k / V_a \quad (2)$$

где V_k – объем разбавленной пробы, см^3 ;

V_a – объем аликвотной порции пробы, взятой для разбавления, см^3 .

10.2 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений массовых концентраций фенольных и фурановых соединений в пробах коньячного дистиллята, бренди, коньяка выполняют следующим образом:

Используя электрофореграмму, полученную при помощи программного обеспечения к прибору (системе), рассчитывают массовую концентрацию фенольных и фурановых соединений по установленным градуировочным зависимостям (п.9.5). Массовую концентрацию определяемого компонента фенольного или фуранового соединения в исследуемой пробе X , мг/дм^3 , вычисляют по формуле:

$$X = k \cdot C, \quad (3)$$

где C – массовая концентрация определяемого компонента (фенольное или фурановое соединение), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3 ;

k – коэффициент разбавления пробы.

Вычисления проводят до первого десятичного знака.

За результат измерений принимают среднее арифметическое (\bar{X}) двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq r \quad (4)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученные в условиях повторяемости, мг/дм^3 ;

r – предел повторяемости, (%). Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 3.

При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^* , то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Относительные значения предела повторяемости

(r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^* , то за результат измерений может быть принята медиана. При четном числе вариантов медиану находят как среднее арифметическое из двух центральных величин:

$$X = \frac{X_2 + X_3}{2}, \quad (5)$$

$$X_1 < X_2 < X_3 < X_4$$

Т а б л и ц а 3 - Определяемые фенольные и фурановые соединения, диапазоны измерений, относительные значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r , %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между четырьмя результатами, полученными в условиях повторяемости) r^* , %
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксибензальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота		
от 0,1 до 1,0 вкл.	14	15
св. 1,0 до 100,0 вкл.	8	10
Эллаговая кислота		
от 0,2 до 1,0 вкл.	14	15
св. 1,0 до 100,0 вкл.	8	10
5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол		
от 0,1 до 10,0 вкл.	14	17
св. 10,0 до 250,0 вкл.	8	11

11 Оформление результатов измерений

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ при } P=0,95, \text{ либо } (\bar{X} \pm U), \text{ г/дм}^3, \text{ при } k=2$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, бренди, коньяка, мг/дм³;

Δ – границы абсолютной погрешности определения, мг/дм³, при доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляемые по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \quad (6)$$

где δ – границы относительной погрешности измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе. Значения δ приведены в таблице 2.

U – расширенная неопределенность измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, вычисляемая по формуле:

$$U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X} \quad (7)$$

где $U_{отн}$ – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при $k=2$ (таблица 2), %.

Численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границ абсолютной погрешности.

Допустимо представлять результат в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_{л} \quad P=0,95, \text{ либо } \bar{X} \pm U_{л} \quad (k=2)$$

при условии $\Delta_{л} < \Delta$, либо $U_{л} < U$

где $\Delta_{л}$ ($U_{л}$) – значение характеристики погрешности (неопределенности) результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$\Delta_{л} = 0,84 \cdot \Delta, \quad (8)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Для пересчета на безводный спирт результаты измерений умножают на коэффициент пересчета Π по формуле

$$X_{б.с.} = \bar{X} \Pi \quad (7)$$

где $X_{б.с.}$ – массовая концентрация определяемого компонента, мг/дм³, в пересчете на безводный спирт;

Π – коэффициент пересчета, определяемый по формуле

$$\Pi = 100 / P, \quad (8)$$

где 100 – объемная доля безводного спирта, %;

P – объемная доля этилового спирта в анализируемой пробе, %.

12 Контроль точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности;
- контроль воспроизводимости.

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля (ОК) используют аттестованные смеси фенольных и фурановых соединений, определяемых по настоящей методике измерений.

Принимают, что ОК адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Процедура приготовления аттестованных смесей приведена в Приложении Б.

12.1.1 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения* аттестованной характеристики образца для контроля \bar{X} и сравнивают его с аттестованным значением C .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - C, \quad (9)$$

где \bar{X} – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в ОК, мг/дм³;

C – аттестованное значение определяемого компонента в ОК, мг/дм³.

*- За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости, приведенного в таблице 3.

12.1.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n, \quad (10)$$

где $\pm \Delta_n$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее аттестованному значению ОК.

$$\Delta_n = 0,01 \cdot \delta_n \cdot \bar{X}, \quad (11)$$

где δ_n – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики.

12.1.3 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов анализа проводят в целях подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

Форма реализации контроля стабильности результатов анализа, получаемых в лаборатории, может быть выбрана в соответствии с РМГ 76. Периодичность контроля процедуры измерений регламентирована в документах лаборатории.

Контроль стабильности результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы коньячного дистиллята, бренди, коньяка, подготовленные в соответствии с п.9.1

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R_n \quad (12)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм³;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности, (%). Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле:

$$R_L = 0,84 \cdot R, \quad (13)$$

где R – предел воспроизводимости, %. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 4.

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

12.3 Контроль воспроизводимости результатов измерений

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой концентрации определяемого компонента в пробе, используют идентичные образцы коньячного дистиллята, бренди, коньяка.

Расхождение между средними результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R \quad (14)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, полученные в условиях воспроизводимости, мг/дм³;

R – предел воспроизводимости, %. Относительные значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Определяемые фенольные и фурановые соединения, диапазоны измерений, относительные значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости) R, %
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, синаповая кислота, ванилин, сиреневая кислота, 4-гидроксibenзальдегид, п-кумаровая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота	
от 0,1 до 1,0 вкл.	17
св. 1,0 до 100,0 вкл.	11
Эллаговая кислота	
от 0,20 до 1,0 вкл.	17
св. 1,0 до 100,0 вкл.	11
5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол	
от 0,1 до 10,0 вкл.	18
св. 10,0 до 250,0 вкл.	13

При выполнении условия (14) приемлемы оба результата измерений. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Приложение А
(справочное)

Электрофореграммы стандартного раствора и образцов продукции

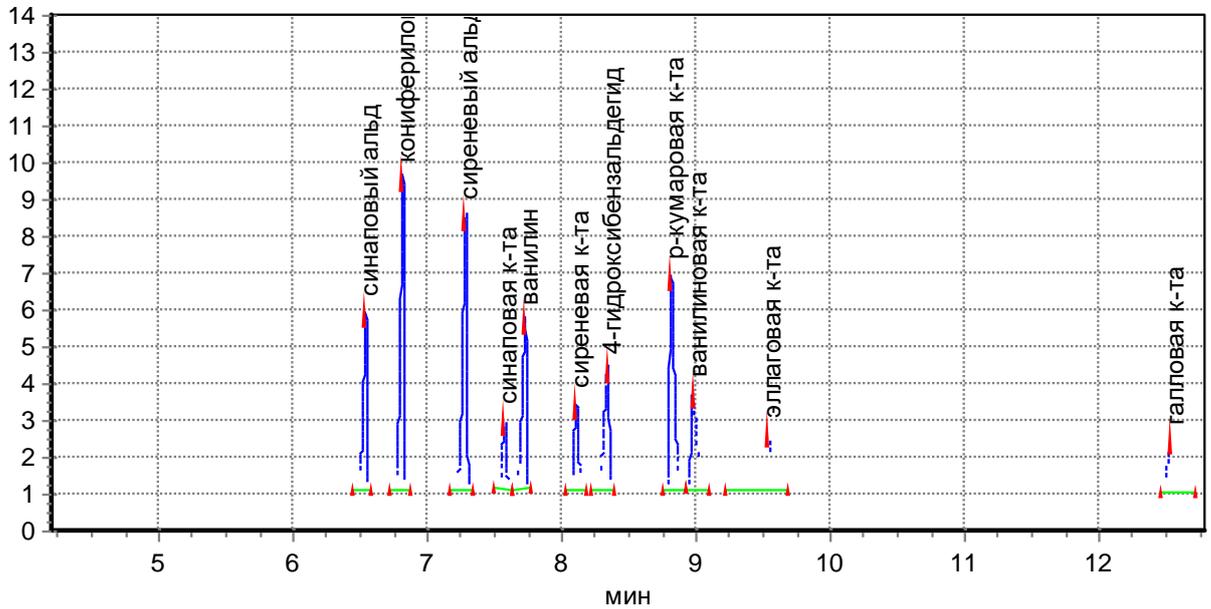


Рисунок А.1 – Электрофореграмма стандартного раствора фенольных соединений, мг/дм³

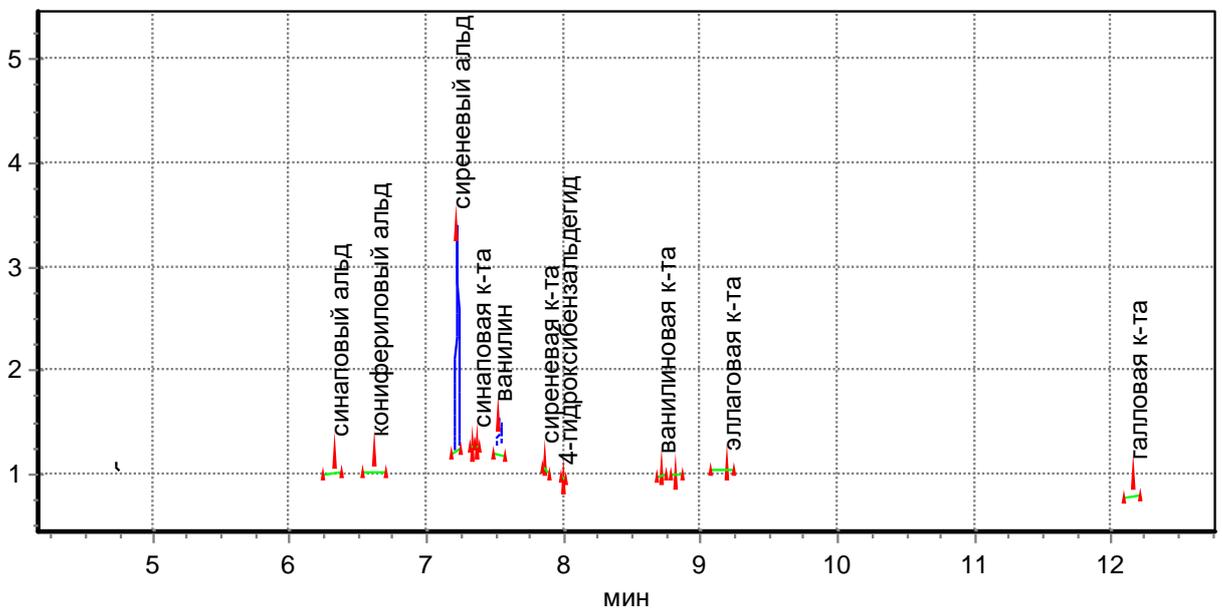


Рисунок А.2– Электрофореграмма состава фенольных соединений в образце коньяка

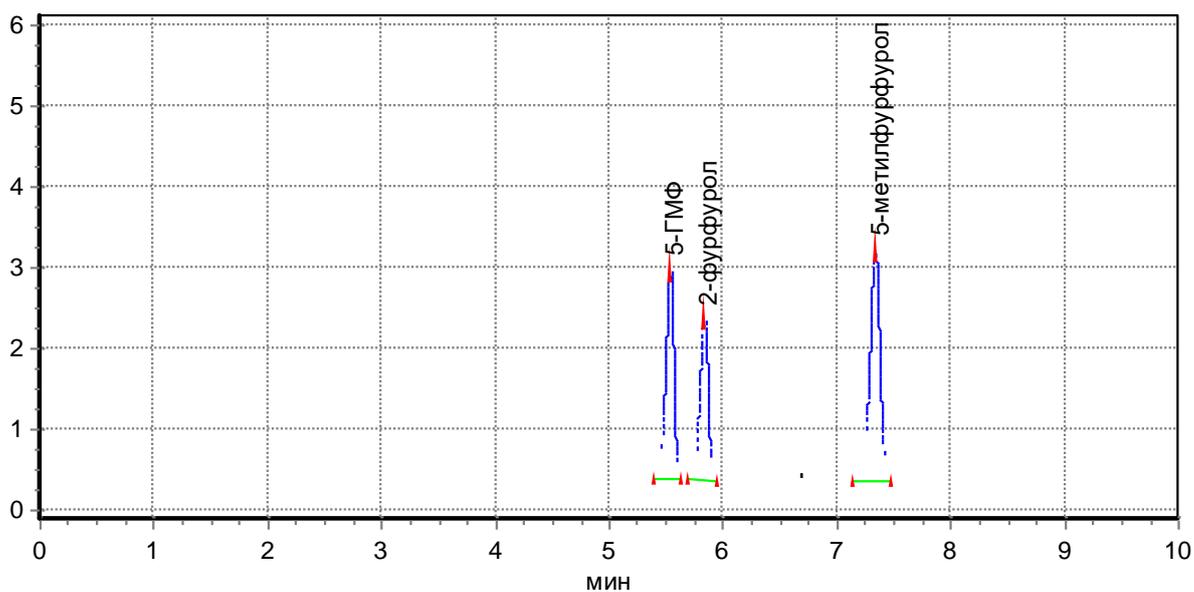


Рисунок А.3 – Электрофореграмма стандартного раствора фурановых соединений, мг/дм³

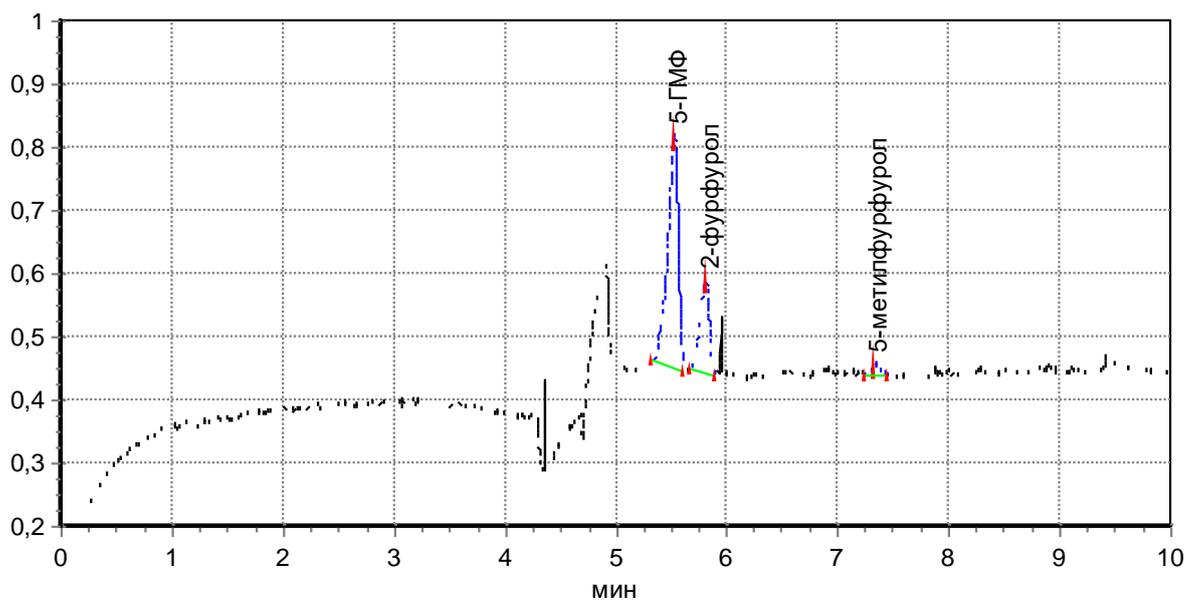


Рисунок А.4– Электрофореграмма состава фурановых соединений в образце подлинного коньячного дистиллята

Примечание – На электрофореграммах возможно появление пиков неидентифицированных веществ, не мешающих проведению количественного анализа.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных смесей фенольных и фурановых соединений для контроля точности результатов измерений их содержания в коньячных дистиллятах, бренди, коньяках методом капиллярного электрофореза

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей фенольных и фурановых соединений, предназначенных для контроля точности результатов измерений их содержания в коньячных дистиллятах, бренди, коньяках методом капиллярного электрофореза.

Б.2 Метрологические характеристики

Для контроля точности результатов измерений массовых концентраций фенольных соединений в коньячных дистиллятах, бренди, коньяках в диапазоне от 0,1 мг/дм³ до 10,0 мг/дм³ вкл. используют следующие аттестованные смеси (далее - АС):

Таблица Б.2.1 - Аттестованное значение массовых концентраций фенольных соединений

Наименование АС	Аттестованное значение массовых концентраций фенольных соединений, мг/дм ³	Погрешность аттестованного значения при P=0,95	
		Абсолютное значение, ±Δ, мг/дм ³	Относительное значение, ±δ, %
АС № 1	0,5	0,01	2,6
АС № 2	2,0	0,05	2,4
АС № 3	10,0	0,24	2,4

Для контроля точности результатов измерений массовых концентраций фурановых соединений в коньячных дистиллятах, бренди, коньяках в диапазоне от 0,5 мг/дм³ до 50,0 мг/дм³ вкл. используют следующие аттестованные смеси (далее - АС):

Таблица Б.2.2 - Аттестованное значение массовых концентраций фурановых соединений

Наименование АС	Аттестованное значение массовых концентраций фурановых соединений, мг/дм ³	Погрешность аттестованного значения при P=0,95	
		Абсолютное значение, ±Δ, мг/дм ³	Относительное значение, ±δ, %
АС № 1	0,5	0,01	2,6
АС № 2	5,0	0,12	2,6
АС № 3	50,0	1,19	2,4

Б.3 Средства измерений, реактивы

Б 3.1 Средства измерений

Весы лабораторные специального или высокого класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

Пипетки градуированные 1(2)-2-2-1, 1(2)-2-2-2, 1(2)-2-2-5, 1(2)-2-2-10 по ГОСТ 29227.

Колбы мерные 2-25-2, 2а-25-2, 2-100-2, 2а-100-2, 2-250-2 по ГОСТ 1770.

Б 3.2 Реактивы

Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144

Спирт этиловый пищевой 95 %-ный по ГОСТ Р 51723.

4-гидроксibenзальдегид, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

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

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

Ванилин, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота ванилиновая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота галловая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Альдегид конифериловый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

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

Кислота синаповая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Альдегид синаповый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Кислота сиреневая, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

Альдегид сиреневый, с содержанием основного вещества не менее 96,0 %.

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

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

Б 4 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей по настоящей методике соблюдают следующие требования:

- Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

- Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;

- Помещение, в котором проводятся работы, должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021; содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005.

Б 5 Требования к квалификации операторов

Аттестованную смесь может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку.

Б 6 Требования к маркировке

На склянки должны быть наклеены этикетки с наименованием аттестованной смеси, массовых концентраций фенольных и фурановых соединений.

Б 7 Условия хранения

Срок хранения исходной аттестованной смеси – не более 3 месяцев в стеклянной таре с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

Сроки хранения АС № 2; АС № 3 не более 2 недель в стеклянной таре с пришлифованной пробкой при температуре от 2 до 8 °С.

АС № 1 не хранят, применяют свежеприготовленной.

Б.8 Процедура приготовления

Б.8.1 Приготовление аттестованных смесей фенольных соединений

Б.8.1.1 Приготовление исходной аттестованной смеси с массовыми концентрациями фенольных соединений 100 мг/дм³

Отбирают навески синапового, кониферилового, сиреневого альдегидов, ванилина, 4-гидроксибензальдегида, синаповой, сиреневой, п-кумаровой, ванилиновой, эллаговой, и галловой кислот массой точно $(0,0250 \pm 0,0001)$ г каждую и вносят в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью

250 см³, добавляют 10 см³ этилового спирта, перемешивают содержимое и доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

Б.8.1.2 Приготовление АС № 3 с аттестованными значениями содержания фенольных соединений 10 мг/дм³

АС № 3 с аттестованным значением фенольных соединений 10 мг/дм³ готовят разбавлением исходной аттестованной смеси в 10 раз: градуированной пипеткой 1(2)-2-2-10 по ГОСТ 2922710 см³ АС № 4 помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б.8.1.3 Приготовление АС № 2 с аттестованными значениями содержания фенольных соединений 2,0 мг/дм³

АС № 2 с аттестованным значением содержания фенольных соединений 2,0 мг/дм³ готовят разбавлением исходной аттестованной смеси в 5 раз: градуированной пипеткой 1(2)-2-2-2 по ГОСТ 292272 см³ исходной аттестованной смеси помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б.8.1.4 Приготовление АС № 1 с аттестованными значениями содержания фенольных соединений и кислот 0,5 мг/дм³

АС № 1 с аттестованным значением содержания фенольных соединений 0,5 мг/дм³ готовят разбавлением АС № 3 в 20 раз: градуированной пипеткой 1(2)-2-2-5 по ГОСТ 292275 см³ АС № 3 помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б.8.2 Приготовление аттестованных смесей фурановых соединений

Б.8.2.1 Приготовление исходной аттестованной смеси с массовыми концентрациями фурановых соединений 1000 мг/дм³

Отбирают навески 5-гидроксиметилфурфурол, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол точно (0,0250±0,0001) г каждую и вносят в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 см³, добавляют 10 см³ этилового спирта, перемешивают содержимое и доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

Б.8.2.2 Приготовление АС № 3 с аттестованными значениями содержания фурановых соединений 50 мг/дм³

АС № 3 с аттестованным значением фурановых соединений 50 мг/дм³ готовят разбавлением исходной аттестованной смеси в 20 раз: градуированной пипеткой 1(2)-2-2-5 по ГОСТ 292275 см³ исходной аттестованной смеси помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б.8.2.3 Приготовление АС № 2 с аттестованными значениями содержания фурановых соединений 5,0 мг/дм³

АС № 2 с аттестованным значением содержания фурановых соединений, 5 мг/дм³ готовят разбавлением аттестованной смеси АС № 3 в 10 раз:

градуированной пипеткой 1(2)-2-2-10 по ГОСТ 2922710 см³ АС № 3 помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б.8.2.4 Приготовление АС № 1 с аттестованными значениями содержания фурановых соединений 0,5 мг/дм³

АС № 1 с аттестованным значением содержания фурановых соединений 0,5 мг/дм³ готовят разбавлением аттестованной смеси АС № 3 в 100 раз: градуированной пипеткой 1(2)-2-2-1 по ГОСТ 292271 см³ АС № 3 помещают в мерную колбу КМ 2-100-2, и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Б 9 Расчет метрологических характеристик

Б 9.1 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в исходной смеси с аттестованными значениями массовых концентраций фенольных соединений 100 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{100} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM250}}{V_{KM250}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение компонента в АС, мг/дм³;

μ -массовая доля фенольного соединения (по паспортным данным составляет от 97 до 99 %);

Δ_{μ} - характеристика погрешности установления массовой доли определяемого компонента в АС, (принимается равной 2 %) %;

m - масса навески фенольного соединения, г;

Δ_m - характеристика погрешности взвешивания, г (в соответствии с ГОСТ Р 53228);

V_{KM250} - вместимость мерной колбы КМ 2-250-2, см³;

Δ_{KM250} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ 250 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{100} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{97}\right)^2 + \left(\frac{0,00015}{0,025}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 2,15 \text{ мг/дм}^3$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{100} = 2,2\%$.

Б 9.2 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 3 с аттестованными значениями массовых концентраций фенольных соединений 10 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{10} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC100}}{C_{AC100}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{nun10}}{V_{пип10}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{nun10} - объем, градуированной пипеткой **1(2)-2-2-10** по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{nun10} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³ ;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{10} = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,15}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,24 \text{ мг/дм}^3$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{10} = 2,4\%$.

Б 9.3 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 2 с аттестованными значениями массовых концентраций фенольных соединений 2,0 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_2 = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC100}}{C_{AC100}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{nun2}}{V_{nun2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2}$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{nun2} - объем, взятый градуированной пипеткой 1(2)-2-2-2 по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{nun2} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³ ;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_2 = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,15}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,05 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_2 = 2,4\%$.

Б 9.4 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 1 с аттестованными значениями массовых концентраций фенольных соединений 0,5 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{0,5} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC10}}{C_{AC10}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{nun5}}{V_{nun5}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{nun5} -объем, взятый градуированной пипеткой 1(2)-2-2-5 по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{nun5} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{0,5} = 0,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,24}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,01 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{10} = 2,6 \%$.

Б 9.5 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в исходной смеси с аттестованными значениями массовых концентраций фурановых соединений 1000 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{1000} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM25}}{V_{KM25}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение компонента в АС, мг/дм³;

μ -массовая доля фуранового соединения (по паспортным данным составляет от 97 до 99 %);

Δ_{μ} - характеристика погрешности установления массовой доли определяемого компонента в АС, (принимается равной 2 %) %;

m - масса навески фуранового соединения, г;

Δ_m - характеристика погрешности взвешивания, г (в соответствии с ГОСТ Р 53228);

V_{KM25} - вместимость мерной колбы КМ 2-25-2, см³;

Δ_{KM25} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ 25 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{1000} = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{97}\right)^2 + \left(\frac{0,00015}{0,025}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 21,71 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{1000} = 2,2\%$.

Б 9.6 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 3 с аттестованными значениями массовых концентраций фурановых соединений 50 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{50} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC1000}}{C_{AC1000}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{пип5}}{V_{nun5}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{nun5} -объем, градуированной пипеткой 1(2)-2-2-5 по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{nun5} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{50} = 50,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{21,71}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 1,19 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{50} = 2,4\%$.

Б 9.7 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 2 с аттестованными значениями массовых концентраций фурановых соединений 5,0 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_5 = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC50}}{C_{AC50}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{nun10}}{V_{nun10}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{nun10} -объем, взятый градуированной пипеткой 1(2)-2-2-10 по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{nun10} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_5 = 5 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,19}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,12 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_5 = 2,6 \%$.

Б 9.8 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения каждого из компонентов в АС № 1 с аттестованными значениями массовых концентраций фурановых соединений 0,5 мг/дм³

Характеристика погрешности составит:

$$\Delta_{0,5} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC50}}{C_{AC50}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{pip1}}{V_{pip1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{KM100}}{V_{KM100}}\right)^2},$$

где C_{AC} - аттестованное значение АС, мг/дм³;

V_{pip1} -объем, взятый градуированной пипеткой 1(2)-2-2-1 по ГОСТ 29227, см³;

Δ_{pip1} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности объема пипетки в соответствии с ГОСТ 29227), см³;

V_{KM100} - вместимость мерной колбы КМ-100, см³;

Δ_{KM100} - характеристика погрешности установления объема (предел допускаемой погрешности вместимости колбы КМ100 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770).

$$\Delta_{0,5} = 0,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,19}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,01 \text{ мг/дм}^3.$$

Относительное значение характеристики погрешности составит: $\delta_{0,5} = 2,6 \%$.

