

**Точилина Р.П., к.т.н., зав. исп.лаб., Склепович Т.С., м.н.с., Сарян А.Ш., вед. инж.,
Пашкова И.Н., инж.**

ВНИИПБиВП – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевые системы им. В.М. Горбатова» РАН
(Россия, г. Москва)

АТТЕСТОВАННЫЕ СМЕСИ КАК ЭЛЕМЕНТ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация. Представлены результаты исследований по приготовлению и расчету метрологических характеристик аттестованных смесей (АС) для проведения процедуры контроля точности измерений массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом. Предложены три концентрации АС: 100 мг/дм³, 200 мг/дм³ и 500 мг/дм³, - и описана процедура их приготовления. Приведены расчеты аттестованных значений и характеристик погрешности предлагаемых АС. Описана процедура контроля точности результатов определения массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом в образцах винопродукции, в том числе, приведен расчет контроля точности результатов определения. Проведены исследования по контролю точности измерений массовой концентрации сорбиновой кислоты в нескольких образцах винопродукции методом добавок с разбавлением, используя АС, приготовленные по предложенной методике. Полученные результаты показали, что во всех случаях норматива контроля точности не был превышен. В процедуре применения аттестованных смесей установлено, что при превышении норматива контроля точности процедуру измерения повторяют, а при повторном превышении норматива контроля точности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату контроля, и устраняют их. Установленная в методике периодичность процедуры контроля точности – 1 раз в месяц.

Ключевые слова: сорбиновая кислота, спектрофотометрический метод, массовая концентрация, аттестованные смеси, контроль точности, вино, винные напитки.

R.P. Tochilina, Candidate of Technical Science, Head of Testing Laboratory, T.S. Sklepovich, Junior Researcher, A.Sh. Saryan, Leading Engineer, I.N. Pashkova, Engineer
All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry -
Branch of the V.M. Gorbатов Federal Research Center of Food Systems of RAS, Moscow, Russia

CERTIFIED MIXTURES AS A ACCURACY CONTROL ELEMENT FOR SORBINIC ACID MASS CONCENTRATION DETERMINATION BY THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Annotation. Presented the results of studies on the preparation and calculation of metrological characteristics of certified mixtures (CM) for performing a procedure for monitoring the mass concentration accuracy measurements by the spectrophotometric method. Three concentrations of CM are proposed: 100 mg/dm³, 200 mg/dm³ and 500 mg/dm³, and the procedure for their preparation is described. Given calculations of the certified values and the error characteristics of the proposed CM. Described the procedure for controlling the accuracy of the results of determining the mass concentration of sorbic acid by a spectrophotometric method in samples of wine products, including the calculation of the control of the accuracy of the determination results. Studies were carried out to control the accuracy of measurements of sorbic acid mass concentration of in several samples of wine products by the method of additives with dilution, using CM, prepared according

to the proposed procedure. The obtained results showed that in all cases the accuracy control standard was not exceeded. In the procedure for the application of certified mixtures, it is established that when the accuracy control standard is exceeded, the measurement procedure is repeated, and if the accuracy control is repeatedly exceeded, the causes, leading to the unsatisfactory result of the control are clarified and eliminated. The frequency of the accuracy control procedure established in the methodology is 1 time per month.

Key words: sorbic acid, spectrophotometric method, mass concentration, certified mixtures, accuracy control, wine, wine drinks.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 [1] документ, регламентирующий методику измерений, должен включать раздел «Контроль точности результатов измерений». Процедура контроля точности результатов измерений какого-либо вещества, как правило, предполагает использование государственного стандартного образца (ГСО) этого вещества. В случае, когда ГСО отсутствует, используются аттестационные смеси (АС). Общие требования к разработке АС изложены РМГ 60-2003 [2]. Поскольку в настоящее время отсутствует ГСО сорбиновой кислоты, для контроля точности ее определения, в том числе спектрофотометрическим методом, необходимо было разработать методику приготовления АС сорбиновой кислоты, определить их метрологические характеристики, и установить норматив контроля точности результатов измерений с использованием АС.

Поскольку исходная концентрация сорбиновой кислоты в пробе может находиться в достаточно широком интервале, а концентрация сорбиновой кислоты в применяемой АС должна составлять от 80% до 120% от концентрации в пробе, в нашем случае возникает необходимость в использовании нескольких АС сорбиновой кислоты различной концентрации, а именно: 100,0 мг/дм³, 200,0 мг/дм³, 500,0 мг/дм³.

В дальнейшей работе были рассчитаны метрологические характеристики указанных АС, вошедшие в Методику приготовления АС, которая является обязательным Приложением А к разработанной нами [3-5] Методике определения массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом.

1. Приготовление АС.

Навески сорбата калия массой 0,135 г, 0,271 г, 0,677 г взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 1 дм³, растворяют перемешиванием при добавлении дистиллированной воды примерно на 2/3 вместимости колбы и доводят дистиллированной водой до метки.

Аттестованные смеси хранят в колбах или в других стеклянных сосудах, предназначенных для хранения растворов, с пришлифованной или пластиковой пробкой. На сосуд, в котором хранится АС, наклеивают этикетку с указанием концентрации сорбиновой кислоты и даты приготовления АС. Хранят при температуре (20±5) °С не более 6 мес.

2. Расчет метрологических характеристик АС

2.1 Расчет аттестованного значения АС

Аттестованное значение (А) концентрации сорбиновой кислоты в АС (в пересчете на сорбат калия), в мг/дм³, рассчитывают по формуле:

$$A = M \times M_2 / V, \quad (1)$$

где: М – массовая доля основного вещества в сорбате калия, М=99,0 %; М₂ – масса навески сорбата калия, мг; V – объем раствора (аттестованной смеси), дм³.

2.2 Расчет характеристик погрешности АС

Характеристику погрешности аттестованного значения содержания сорбиновой кислоты в АС (ΔА/А), в массовых долях (%), рассчитывают по формуле:

$$\Delta A/A = 1,1 \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{M}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{\Delta m_2}{M_2}\right)^2 + (\Delta_v/V)^2}, \quad (2)$$

где: Δm – погрешность определения основного вещества в сорбате калия по ГОСТ Р 55583 ($\Delta m = \pm 0,4\%$); Δm_2 – погрешность взвешивания навески сорбата калия, $\Delta m_2 = \pm 0,001$ г; Δv – погрешность измерения объема приготовленного раствора сорбиновой кислоты (аттестованной смеси), $\Delta v = \pm 10$ см³ (1% от 1 дм³); 1,1 – коэффициент, который используется при оценке суммарной систематической погрешности по ее составляющим (для $P = 0,95$) [6].

Аттестованные значения концентрации сорбиновой кислоты в АС и рассчитанные границы погрешности (при $P=0,95$) представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Аттестованные значения концентрации сорбиновой кислоты в АС и рассчитанные границы погрешности (при $P=0,95$)

Наименование аттестованной смеси	Масса навески сорбата калия, мг	Метрологические характеристики		
		аттестованное значение концентрации сорбиновой кислоты, мг/дм ³	граница абсолютной погрешности (при $P=0,95$), мг/дм ³	граница относительной погрешности (при $P=0,95$), %
АС – 1	135,3	100,0	0,111	1,11
АС – 2	270,7	200,0	2,200	1,10
АС - 3	676,7	500,0	5,500	1,10

3. Процедура контроля точности измерений

Далее с использованием предложенных АС была проведена процедура контроля точности результатов определения массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом в образцах винопродукции. Контроль точности измерений проводят с использованием метода добавок с разбавлением, используя АС, приготовленные по описанной выше методике. При этом выбирают АС, в которой концентрация сорбиновой кислоты наиболее близка к ее концентрации в испытываемом образце винопродукции. Анализируемый образец с концентрацией сорбиновой кислоты C_0 смешивают с раствором АС с концентрацией сорбиновой кислоты C_D в объемном соотношении 1:1.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|2 \times C_X - C_0 - C_D| \leq K, \quad (3)$$

где: C_X – результат измерения концентрации сорбиновой кислоты в дистилляте, полученном после смешивания анализируемого продукта и раствора АС, мг/дм³; C_0 – результат измерения концентрации сорбиновой кислоты в дистилляте анализируемого продукта, мг/дм³; C_D – концентрация сорбиновой кислоты в дистилляте АС, мг/дм³; K – значение норматива контроля точности (табл.2).

Норматив контроля точности (K) рассчитывают по формуле:

$$K = 0,84 \sqrt{\Delta_{C_0}^2 + \Delta_{C_X}^2} \quad (4)$$

где: Δ_{C_0} и Δ_{C_X} – значения доверительных границ абсолютной погрешности в диапазонах, соответствующих значениям результатов определения C_0 и C_X .

При попадании результатов анализов C_0 и C_X в один и тот же поддиапазон концентрации сорбиновой кислоты ($\Delta_{C_0} = \Delta_{C_X}$) расчет норматива контроля упрощается, соответствующая формула имеет вид:

$$K \leq 1,18 \Delta_{C_0}, \quad (5)$$

где Δ_{C_0} - значение доверительных границ абсолютной погрешности результатов определения C_0 , рассчитанное для трех диапазонов концентрации сорбиновой кислоты в дистилляте (таблица 2).

Таблица 2 – значение доверительных границ абсолютной погрешности результатов определения C_0

	Массовая концентрация сорбиновой кислоты в дистилляте, мг/дм ³	Граница интервала суммарной погрешности результата анализа (при $n=2$), $\pm\Delta$, мг/дм ³	Норматив контроля точности K , мг/дм ³
Поддиапазон I	От 1,0 до 2,3 включительно	0,203	0,240
Поддиапазон II	Более 2,3 до 3,7 включительно	0,165	0,195
Поддиапазон III	Более 3,7 до 5,0 включительно	0,217	0,256

В полученных нами данных по контролю результатов измерений сорбиновой кислоты в образцах винопродукции с использованием добавок АС с разбавлением превышения норматива контроля точности не наблюдалось (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты процедуры контроля точности определения массовой концентрации сорбиновой кислоты

Наименование образца	Коэффициент разбавления пробы при дистилляции F	Установленная концентрация сорбиновой кислоты в дистилляте, мг/дм ³		Расхождение между результатами параллельных измерений	Предел повторяемости (при $n=2$) r , мг/дм ³	Установленное значение C , мг/дм ³	Значение K для установленной концентрации, мг/дм ³	Результат контроля точности
		X_1	X_2					
АС-1	50	2,017	2,317	0,30	0,37	$C_D = 2,167$	$K_{II} = 0,195$	0,133
Напиток винный-1	50	2,872	2,944	0,07	0,37	$C_0 = 2,908$		
АС-1 + Напиток винный-1 1:1	50	2,441	2,501	0,06	0,37	$C_X = 2,471$		
АС-2	50	4,075	4,001	0,07	0,37	$C_D = 4,038$	$K_{III} = 0,256$	0,136
Напиток винный-2	50	4,229	3,971	0,26	0,37	$C_0 = 4,100$		
АС-2 + Напиток винный-2 1:1	50	4,116	4,157	0,04	0,37	$C_X = 4,137$		
АС-1	50	1,998	2,012	0,02	0,37	$C_D = 2,005$	$K_I = 0,240$	0,017
Напиток винный-3	50	1,062	0,977	0,09	0,37	$C_0 = 1,020$		
АС-1 + Напиток винный-3 1:1	50	1,527	1,516	0,01	0,37	$C_X = 1,521$		
АС-1 разбавление 1:10	10	0,853	1,019	0,17	0,37	$C_D = 0,936$	$K_I = 0,240$	0,075

Вино Белое 1	10	1,008	1,027	0,19	0,37	$C_0 = 1,018$		
(АС-1 разбавление 1:10) + вино белое 1	10	1,106	0,922	0,18	0,37	$C_x = 1,014$		
АС-3	250	1,984	1,996	0,12	0,37	$C_D = 1,990$	$K_I = 0,240$	0,002
Вино красное	250	1,986	2,021	0,11	0,37	$C_0 = 2,004$		
АС-3 + вино красное	250	2,010	1,981	0,12	0,37	$C_x = 1,996$		
АС-3	200	2,540	2,600	0,06	0,37	$C_D = 2,570$	$K_{II} = 0,195$	0,018
Вино белое 2	200	2,531	2,568	0,37	0,37	$C_0 = 2,550$		
АС-3 + вино белое 2	200	2,575	2,526	0,15	0,37	$C_x = 2,551$		

При превышении норматива контроля точности процедуру измерения повторяют. При повторном превышении норматива контроля точности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату контроля, и устраняют их.

Установленная в методике периодичность процедуры контроля точности – 1 раз в месяц. Кроме того, процедура контроля точности обязательна при замене реактивов, ремонте (профилактике) измерительного оборудования.

Список литературы

1. ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений»
2. РМГ 60-2003 «ГСИ. Смеси Аттестованные»
3. Точилина Р.П., Познанская Е.В. Влияние процедуры пробоподготовки на результаты определения в винопродукции массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом. М.: Издательство «Книга-Мемуар», Сб. «Актуальные вопросы индустрии напитков», 2017, с. 121-123.
4. Точилина Р.П., Склепович Т.А. Влияние бензойной кислоты на определение в образцах винодельческой продукции массовой концентрации сорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом. М.: Издательство «Книга-Мемуар», Сб. «Актуальные вопросы индустрии напитков». – 2017. С. 123-126.
5. Точилина Р.П. Сорбиновая кислота: определение массовой концентрации // Контроль качества продукции. – 2017. - № 7. С. 1-3.
6. Методические указания. МУ 6/113-30-19-83. Нормируемые показатели точности измерений в методиках выполнения измерений, регламентированных в документации на химическую продукцию. Черкассы, 1985 г.