



Aktualne zagadnienia dotyczące jakości w przemyśle cukrowniczym

Techniki potwierdzania ważności wyników i szacowania niepewności oznaczania zawartości sacharozy w burakach cukrowych

dr inż. Aneta Antczak-Chrobot

dr hab. inż. Maciej Wojtczak, profesor PŁ



27-28.06.2023 r. Cukrownia Częstocice, Ostrowiec Świętokrzyski





**Aktualne zagadnienia
dotyczące jakości
w przemyśle cukrowniczym**

Techniki potwierdzania ważności wyników

*dr inż. Aneta Antczak-Chrobot
dr hab. inż. Maciej Wojtczak, profesor PŁ*



27-28.06.2023 r. Cukrownia Częstocice, Ostrowiec Świętokrzyski





Ważność wyników

Ważność

ważny

1. «mający duże znaczenie»
2. «mający odpowiedzialne stanowisko, duże wpływy»
3. «wyrażający czyjeś przekonanie o swoim znaczeniu»
4. *iron.* «okazujący swoją wyższość»
5. «mający moc prawną»
6. «o jakimś produkcie: nadający się do użytku»

Słownik języka polskiego PWN

Ważność wyniku

- Ważność wyniku, w kontekście normy ISO 17025, odnosi się do sprawdzenia, czy uzyskane wyniki pomiarów lub badań są wiarygodne i spełniają określone kryteria, a tym samym są odpowiednie do konkretnego zastosowania.





Ważność wyników

Ważność

- Ważność odnosi się do oceny, czy wyniki pomiarów lub badań są **odpowiednie do ich zamierzonego zastosowania**. Oznacza to, że wyniki muszą spełniać określone kryteria jakości i być wiarygodne, aby były **użyteczne i przydatne** dla swojego przeznaczenia.

Wiarygodność

- wiarygodność odnosi się do stopnia, w jakim można **ufać uzyskanym wynikom pomiarów** lub badań.
- W przypadku pomiarów laboratoryjnych oznacza to, że wyniki są dokładne, powtarzalne i zgodne z ustalonymi standardami i procedurami.



POMIAR

Wynik
miarodajny/ważny

Wiarygodny- wartość rzeczywista
mierzonej wielkości znajduje się z
określonym prawdopodobieństwem
wewnątrz przedziału:
wyniki pomiaru \pm niepewność

Rzetelny – laboratorium w
trakcie realizacji pomiarów
postępowało zgodnie z dobrą
praktyką laboratoryjną

Użyteczny- pozwala klientowi
laboratorium rozwiązać jego problem
(wynik pomiaru z uwzględnieniem
niepewności pomiaru znajduje się wewnątrz
granicy podanej w specyfikacji)





Ważność wyników w laboratorium

- Udokumentowane procedury
- Pomieszczenia i warunki środowiskowe
- Wyposażenie – spójność pomiarowa
- Odstępstwa
- Metody pobierania próbek
- Zawartość raportów z badań

- Procedura monitorowania (potwierdzania) ważności wyników





Procedura monitorowania ważności wyników

- Korzystanie z materiałów odniesienia
- Korzystanie z alternatywnego wyposażenia
- Sprawdzanie wyposażenia pomiarowego
- Stosowanie wzorców kontrolnych
- Sprawdzenia pośrednie wyposażenia pomiarowego
- Powtarzanie badań
- Powtórne badanie przechowywanych obiektów
- Korelację wielkości dotyczących różnych właściwości obiektu
- Przegląd uzyskanych wyników
- Porównania wewnątrzlaboratoryjne
- Badanie próbek ślepych.





Procedura monitorowania ważności wyników

- Porównania międzylaboratoryjne:
 - Uczestnictwo w badaniach biegłości
 - Uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych innych niż badania biegłości





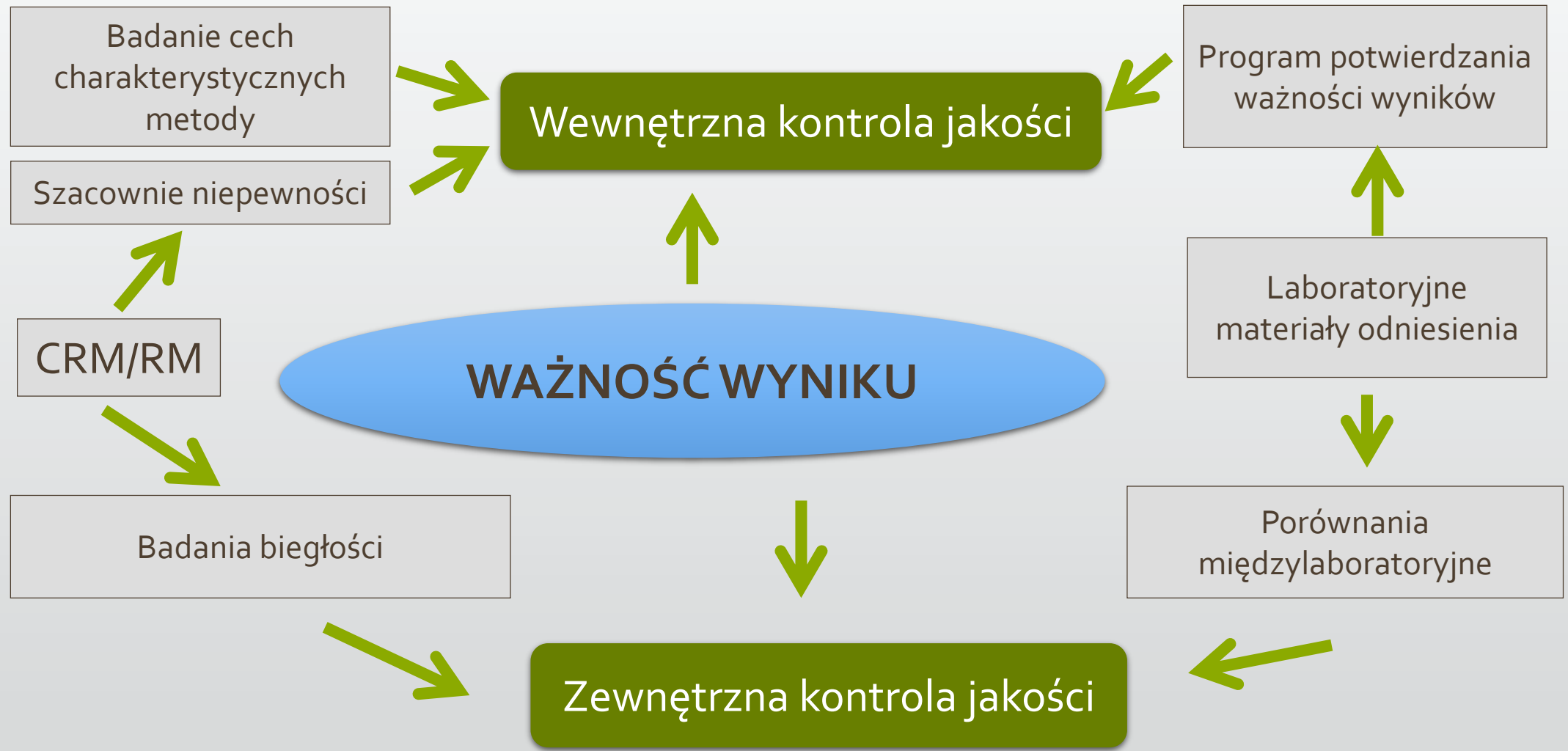
PT a ILC

- **Badania biegłości** (PT proficiency testing) - ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium, za pomocą porównań międzylaboratoryjnych
- **Porównania międzylaboratoryjne** (ILC interlaboratory comparison) – zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio ustalonymi warunkami.





Procedura monitorowania ważności wyników





Procedura monitorowania ważności wyników

Dane z monitorowania powinny być **analizowane, wykorzystywane do kontroli** oraz, jeśli ma to zastosowanie, do **doskonalenia** działalności laboratoryjnej.

Jeżeli w wyniku analizy danych z monitorowania zostanie **stwierdzone przekroczenie wcześniej określonych kryteriów**, należy **podjąć odpowiednie działania**, aby zapobiec umieszczeniu **nieprawidłowych wyników w raporcie**.





Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości DA-05 — wydanie 9 z 12.04.2023 r.

Spełnienie wymagań dokumentu DA-05 „ Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości„ jest **obowiązkowe jako warunek uzyskania/utrzymania akredytacji.**

Spełnianie tych wymagań jest przedmiotem oceny w procesach **akredytacji i nadzoru.**





Wymagania PCA w odniesieniu do uczestnictwa w PT/ILC

- **Przed udzieleniem akredytacji** - laboratorium powinno przedstawić dowody uczestnictwa, z pozytywnym wynikiem w przynajmniej w jednym programie PT reprezentatywnym dla wnioskowanego zakresu akredytacji, w okresie nie dłuższym niż dwa lata przed złożeniem wniosku o akredytację (gdy są dostępne odpowiednie programy PT) oraz opracować plan udziału w PT na pierwszy cykl akredytacji.
- **Po udzieleniu akredytacji** - laboratorium jest zobowiązane przedstawiać dowody dalszego uczestnictwa w programach PT, gdy są dostępne i odpowiednie - reprezentatywne dla posiadanego zakresu akredytacji oraz zgodne z własną strategią laboratorium i opracowanym planem uczestnictwa, obejmującym bieżący cykl akredytacji.





Wymagania PCA w odniesieniu do uczestnictwa w PT/ILC

- Laboratoria powinny mieć uzasadnione argumenty techniczne, które były dla nich podstawą do określenia poziomu i częstości uczestnictwa z uwzględnieniem ryzyka związanego z reprezentatywnością uczestnictwa. Wytyczne na ten temat, w tym zasady dotyczące określenia poziomu uczestnictwa z zastosowaniem koncepcji „obszarów kompetencji technicznych”, są przedstawione w dokumencie EA-4/18

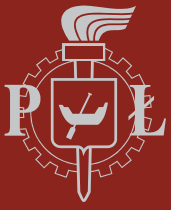




Korzyści laboratorium z udziału w badaniach biegłości:

- wykazanie i potwierdzenie kompetencji laboratorium
- możliwość podejmowania skutecznych działań korygujących (bazując na ewentualnych wynikach wątpliwych i niezadowolających)
- składowa działań mających na celu zrealizowanie wymagań normy w odniesieniu do potwierdzania ważności wyników

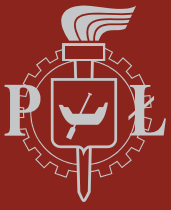




Szacowanie niepewności pomiaru

*dr inż. Aneta Antczak-Chrobot
dr hab. inż. Maciej Wojtczak, profesor PŁ*





Metrologia chemiczna

ISO/IEC Guide 99 - Międzynarodowy słownik metrologii - Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)

- **Pomiar** – proces doświadczalnego wyznaczenia **jednej lub więcej wartości wielkości**, które w zasadny sposób mogą być przyporządkowane wielkości
- **Wielkość** – właściwość zjawiska, ciała lub substancji, którą można wyrazić **ilościowo** za pomocą **liczby i odniesienia**
- **Procedura pomiarowa** – szczegółowy **opis pomiaru pozostający w zgodności** z jedną lub więcej zasadą pomiaru oraz z daną metodą pomiarową, oparty na modelu pomiaru i zawierający sposób obliczeń niezbędnych do otrzymania wyniku pomiaru.





Metrologia chemiczna

ISO/IEC Guide 99 -Międzynarodowy słownik metrologii -Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)

- **Wynik pomiaru**– zbiór wartości wielkości przyporządkowany wartości mierzonej wraz z każdą dostępną informacją mogącą mieć znaczenie.
Na ogół wynik pomiaru wyrażamy za pomocą **wartości wielkości zmierzonej i niepewności pomiaru**





Metrologia chemiczna

ISO/IEC Guide 99 - Międzynarodowy słownik metrologii - Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)

- **Niepewność pomiaru** – nieujemny parametr charakteryzujący rozproszenie wartości wielkości przyporządkowany do wielkości mierzonej, obliczony na podstawie uzyskanej informacji
- *Niepewność wyniku pomiaru obrazuje brak dokładnej znajomości wartości wielkości mierzonej.*
- *Wynik pomiaru po korekcji rozpoznanych oddziaływań systematycznych pozostaje wciąż estymantą wartości wielkości mierzonej, a to z powodu niepewności wynikającej z oddziaływań przypadkowych i niedokładności korekcji oddziaływań systematycznych*

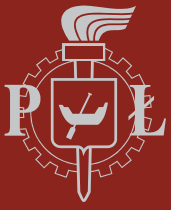




Źródła niepewności:

- Zmienna zawartość badanego składnika w różnych miejscach próbki.
- Sposób i technika pobierania próbek.
- Niepoprawnie zdefiniowana wielkość oznaczana.
- Brak spełnienia wymogu reprezentatywności dla pobranej próbki.
- Nieprawidłowo zastosowana metoda pomiarowa.
- Błędy systematyczne w odczytach sygnałów analogowych.
- Nieznajomość wpływu wszystkich warunków zewnętrznych na wynik pomiaru analitycznego.





Źródła niepewności:

- Niepewność związana z kalibracją stosowanego przyrządu pomiarowego.
- Rozdzielczość stosowanego przyrządu pomiarowego.
- Niepewności związane ze stosowanymi materiałami odniesienia lub/i wzorcami.
- Niepewności parametrów, które są stosowane do końcowych obliczeń, np. stałe fizykochemiczne.
- Zmienność warunków środowiskowych w trakcie pomiarów.
- Stosowanie upraszczających przybliżeń i założeń w metodach i procedurach pomiarowych.
- Zmiana analityka prowadzącego pomiary.
- Niewłaściwe zaokrąglanie wyników.
- Błędne przenoszenie danych z zapisów laboratoryjnych do sprawozdań.





- **Niepewność standardowa** wielkości wejściowej $u(x)$ – niepewność wyniku pomiaru wyrażona w formie odchylenia standardowego
- **Złożona niepewność standardowa** $u_c(y)$ – niepewność określana, gdy wynik jest otrzymywany z wartości pewnej liczby innych wielkości. Jest równa pierwiastkowi sumy wyrazów, będących wariancjami tych innych wielkości z wagami zależnymi od tego jak wynik pomiaru zmienia się wraz ze zmianami tych wielkości
- **Niepewność rozszerzona** U – wielkość określająca przedział wokół wyniku pomiaru, od którego to przedziału oczekuje się, że obejmuje dużą część rozkładu wartości, które w uzasadniony sposób można przypisać wielkości mierzonej





Niepewność standardowa

Wyróżniamy dwa typy szacowania niepewności standardowej:

- **typ A** – szacowanie niepewności za pomocą statystycznej analizy wyników serii badań tego samego obiektu.

Stosuje się ją wtedy, gdy istnieje możliwość przeprowadzenia wielu powtórzeń pomiaru tej samej wielkości w identycznych warunkach pomiarowych.

Niepewność standardowa jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej, czyli:

$$u(x) = s(x)$$

gdzie:

$u(x)$ – niepewność standardowa wielkości wejściowej (wartości pomiarowej),

$s(x)$ – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej.





Niepewność standardowa

- **typ B** – szacowanie niepewności za pomocą środków innych niż metody statystyczne, poprzez obróbkę zbiorów wyników uzyskanych:
 - we wcześniejszych analizach i pomiarach,
 - ze specyfikacji dostarczanych przez producenta (naczynia miarowe, stosowane odczynniki, przyrządy pomiarowe),
 - z danych na temat wartości referencyjnych, zaczerpniętych z piśmiennictwa,
 - z danych uzyskanych ze świadectw wzorcowania.





Złożona niepewność standardowa

Złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru y , jest **sumą niepewności** parametrów, które wpływają na wartość wyniku analizy.

Najczęściej niepewności typu A i typu B występują równocześnie, wówczas wartość złożonej niepewności standardowej jest obliczana ze

WZORU:

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + \dots + u_{x_n}^2}$$

gdzie:

$u_c(y)$ – złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru,

$u(x_1)$, $u(x_2)$, $u(x_n)$ – niepewności standardowe typu A lub typu B wielkości wejściowych,

y – wynik analizy (pomiaru),

x_1, x_2, \dots, x_n – wielkości wejściowe (wartości pomiarowe).





Niepewność rozszerzona

Miarą niepewności rozszerzonej jest przedział ufności wokół wartości zmierzonej, w którym z określonym prawdopodobieństwem znajduje się wartość prawdziwa wielkości mierzonej.

Niepewność rozszerzoną otrzymuje się mnożąc niepewność standardową przez współczynnik rozszerzenia k :

$$U = k * u_c(y)$$

gdzie:

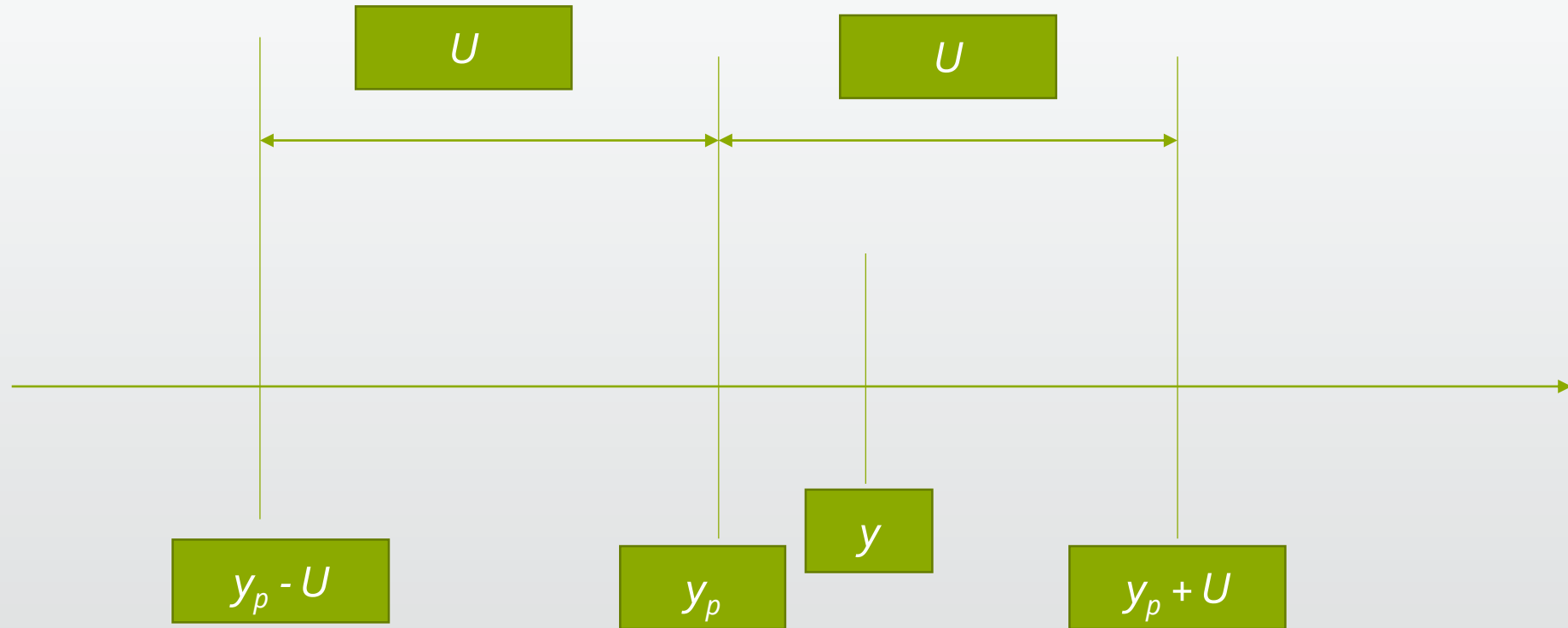
$u_c(y)$ – złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru,

k – współczynnik rozszerzenia (wartość liczbowa, która zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa oraz rozkładu zmiennej losowej. Wartość współczynnika rozszerzenia wybierana jest najczęściej z przedziału 2 – 3).





Niepewność rozszerzona



gdzie:

U – niepewność rozszerzona wyniku pomiaru,
 y – wartość oczekiwana (mierzona/prawdziwa),
 y_p – wartość zmierzona (wynik pomiaru).





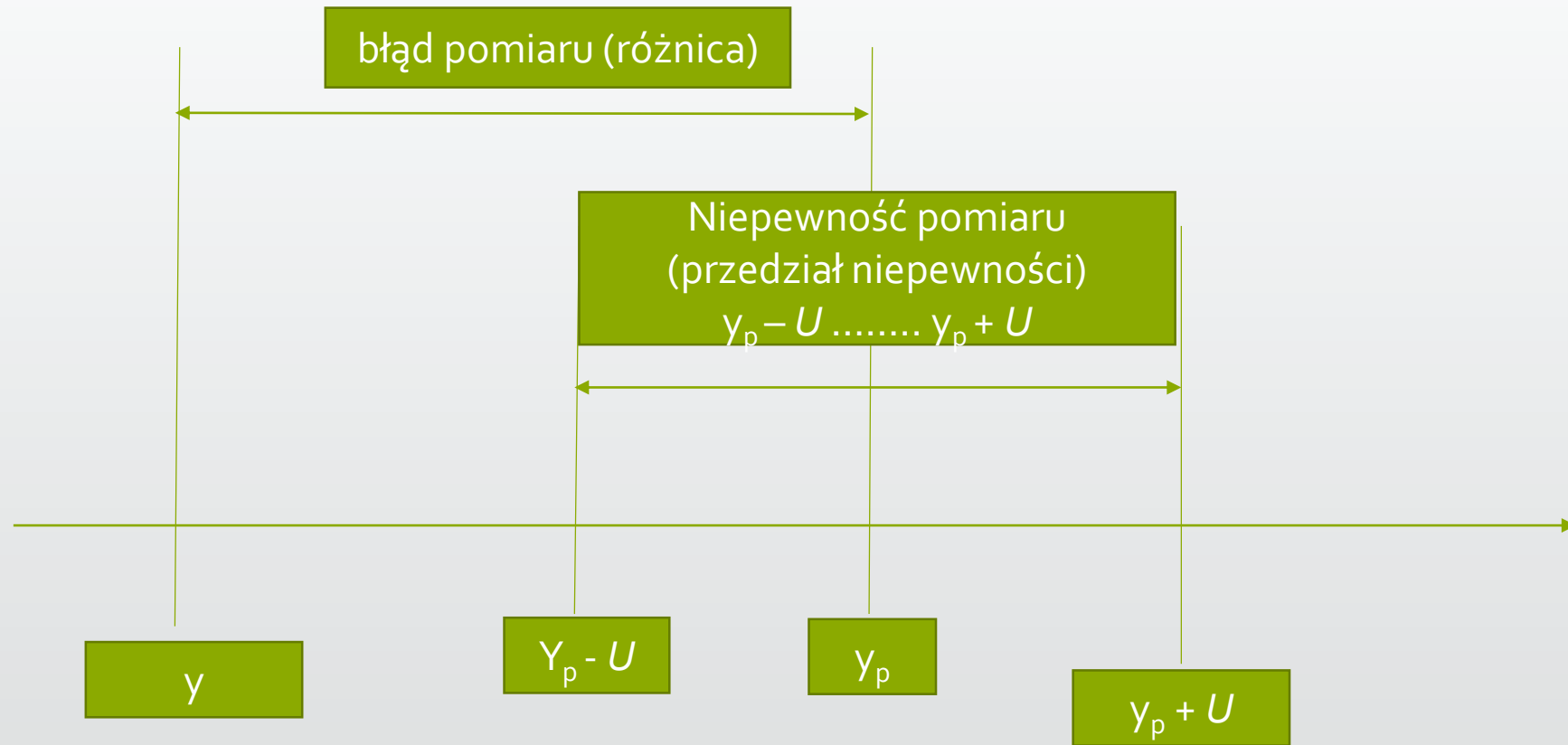
Błąd pomiaru \neq Niepewność pomiaru

- Błąd pomiaru jest to różnica między wartością zmierzoną a oczekiwaną.
- Niepewność pomiaru jest przedziałem, w którym z określonym prawdopodobieństwem znajduje się wartość prawdziwa wielkości mierzonej.





Błąd pomiaru \neq Niepewność pomiaru



gdzie:

U – niepewność wyniku pomiaru (analizy),

y – wartość oczekiwana (mierzona),

y_p – wartość zmierzona (wynik pomiaru).





Wynik końcowy

- Jasno zdefiniowana procedura pomiarowa
- Określenie wartości oznaczonej wraz z jej jednostką
- Wynik wraz z wartością rozszerzonej niepewności ($y \pm U$ wraz z jednostkami dla y i U)
- Wartość współczynnika k , dla której obliczono wartość rozszerzonej niepewności





**Praktyczne aspekty szacowania
niepewności metody oznaczania
polaryzacji buraka cukrowego metodą
zimnej dygestii wodnej z klarowaniem
siarczanu glinu - ICUMSA GS6-3**



Metoda GS6-3(1994)

Oznaczanie polaryzacji buraka cukrowego metodą zimnej dygestii wodnej z klarowaniem siarczanem glinu – oficjalna

1 Cel oznaczenia

Metoda stosuje się do świeżej i zamrożonej miazgi buraka cukrowego przygotowanej do polarymetrycznego oznaczenia sacharozy (polaryzacji).¹ Krajanka musi być dobrze rozdrobiona.

2 Zakres stosowania

W tej metodzie, która może być podstawą kontraktów zakupu buraków cukrowych, mierzy się skręcalność optyczną (polaryzację) półnormalnego roztworu dygestyjnego miazgi buraczanej. Polaryzację wyraża się w °Z Międzynarodowej Skali Cukrowej.

3 Definicje

3.1 „Normalny roztwór cukrowy” zawiera 26,0160 g czystej sacharozy odważonej w próżni i rozpuszczonej w czystej wodzie w 20 °C, dopełnionej do końcowej objętości 100 ml. Odpowiada to odwadce 26 g zwadzonej w powietrzu, rozpuszczonej w czystej wodzie i dopełnionej w 20 °C do 100 ml.

3.2 „Półnormalny roztwór cukrowy” sporządza się z odwadki miazgi buraczanej i porcji roztworu siarczanu glinu tak dobranych, aby stężenie miazgi buraczanej w ekstrakcie (dygeracie) odpowiadało półnormalnej odwadce sacharozy (13 g/100 ml).

Najważniejszą niedokładność w metodzie zimnej dygestii jest związana ze zmianą objętości soku w miazdze. Zależy ona od zawartości miąższu i wynosi zwykle między 26,7 a 23 ml w 26 g miazgi.²

Ze względu na trudności w ocenie objętości soku ilość dodawanego siarczanu glinu jest określana zazwyczaj mowami kontraktacyjnymi między sprzedawcą, a nabywcą. Większości krajów europejskich tego rodzaju umowy zakładają objętość soku 23 ml. W sumie z objętością 177 ml roztworu dodanego z pipety daje to łącznie 200 ml. Nie ma na ten temat uzgodnień międzynarodowych.

3.3 Podstawa punktu 100 °Z Międzynarodowej Skali Cukrowej. Podstawą jest skręcalność optyczna normalnego roztworu czystej sacharozy w świetle o

długości fali zielonej linii izotopu rtęci ¹⁹⁹Hg (546,2271 nm w próżni) w 20 °C w rurce długości 200 mm.³ Ta skręcalność optyczna odpowiada wartości 40,777 ± 0,001° w skali kątowej. W świetle żółtej linii widmowej sodowej z filtrem (589,4400 nm w próżni) punkt 100 °Z odpowiada kątom 34,626 ± 0,001°. W polarymetrach z klinem kwarcowym pracujących w świetle 587,0000 nm punkt 100 °Z odpowiada wartości 34,934 ± 0,001°.

4

Za

Dł

i w

Se

pe

te

ge

Pe

cu

5

Ua

5.1

5.2 Roztwór siarczanu glinu – gęstość w 20 °C 0,9987 g/ml. Rozpuścić 3 g siarczanu glinu (5.1) w litrze wody odmierzonej cylindrem miarowym.

5.3 Pergamin satynowany – gramatura 30 g/m², rozmiary karek około 12 x 12 cm. Kartka musi utrzymać całą odwadkę miazgi (łącznie z sokiem).

5.4 Bibuła filtracyjna, ziemia okrzemkowa. Bibuła szybkościszająca, sącaki średnicy 18 cm, średnia wielkość porów około 3 μm. Po sączeniu bibuła nie może się podnieść przy zdejmowaniu.

UWAGA – Jeżeli w tym samym składowisku (dygeracie) ma być oznaczona zawartość soku, pektyn i innych składników, to trzeba przed analizą sprawdzić, czy odczynniki i inne materiały nie zawierają tych substancji. Dotyczy to zwłaszcza soku bibuła nie powinna oddawać więcej niż 0,1 mg sodu z jednego sącaka. Jeżeli przesącz się ropnie, to użyć więcej od soku bibuły z ziemią okrzemkową, albo dodać czynnika okrzemkowego w odn. od soku (np. Celite 577, Marilla Davort Co.).

6 Sprzęt

6.1 Waga precyzyjna – dokładność 0,01 g.

6.2 Mikser. Mikser laboratoryjny (macerator) 12000 do 15000 obr./min., możliwie wyposażony w automatyczny minutnik. Naczynie (szklana nasadka miksera) niskie, objętość około 500 ml.

6.3 Szkl. Lejek filtracyjny objętości około 100 ml, z krótką nóżką, nie sięgającą powierzchni przesączu. Zlewki średnicy około 6 cm, wysokości około 11 cm, pojemności około 300 ml. Cylinder miarowy na 1000 ml. Nakrytki do zlewek.

6.4 Pipety miarowe i automatyczne – odpowiadające wymaganiom ICUMSA.⁴ Objętość pipet (175–180 ml) zależy od zawartości miąższu w miazdze (3.2).

6.5 Polarymetr – z podziałką w °Z w 20 °C.

6.6 Rurki polarymetryczne i ich obrotowa sprężarka.

7.2 Przygotowanie zamrożonej miazgi. Postępowanie przy zamrażaniu i przechowywaniu miazgi z buraków cukrowych opisano w artykule Barby.⁵

8 Wykonanie analizy

8.1 Przygotowanie i klarowanie roztworu próbki. Z dobrze wymieszanej próby odważyć na kartkę z pergaminu dokładnie 26 ± 0,05 g miazgi buraczanej, świeżej, zamrożonej lub rozmrożonej. Wadzenie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut. Miazgę wraz z pergaminem umieścić w szklanej nasadce miksera. Dołączyć z pipety automatycznej (6.4) 177 ± 0,35 ml roztworu siarczanu glinu lub inną ustaloną objętość (patrz punkt 3.2).

Zamknąć pokrywkę miksera, uruchomić silnik i mikrować przez co najmniej 90 sekund przy 12000 do 15000 obr./min. Zająć szklaną nasadkę z dolnego napędu miksera i łącznik napędowy od spodu nasadki założyć korkiem gumowym. Położyć pokrywkę i umieścić nasadkę z roztworem w zimnej łaźni wodnej.

Do dostrojenia wadzi w około 20 °C w temperaturze burka

Procedura analityczna i zagrożenia związane z poszczególnymi jej etapami

7.1 Przygotowanie miazgi do oznaczenia polaryzacji (tj. zawartości cukru) potrzebna jest reprezentatywna próba buraków. Jest ona w postaci miazgi z buraków rozdrobionych do tego stopnia, że rozpuszczalne składniki dadzą się łatwo ekstrahować. Zalecono⁶ użycie pil takiego systemu, aby po przejściu przez sieć co najmniej 50 sztuk umytych korzeni masa miazgi wyniosła 10 % masy buraków. W handlu znajdują się specjalne maszyny zawierające jedną lub wiele pil, nie ma jednak międzynarodowych ustaleń, jakiego mają być typu. Próbkę krajanki wymagają dodatkowego rozdrobienia przed analizą.

Próbę miazgi wymieszać aż do jednorodności. Próba jest jednorodna⁴, gdy wyniki z 6 do 8 równoległych oznaczeń dają odchylenie standardowe nie większe niż 0,2 °Z. Po wymieszczeniu miazgę bierze się natychmiast do analizy.

7.2 Przygotowanie miazgi do oznaczenia polaryzacji

8.4 Oznaczenie polaryzacji. Użyć rurki przepływowej albo z bocznym wlewem (6.6). Rurkę przepływową przepłukać i napełnić główną częścią przesączem. Rurkę z bocznym wlewem stanowiąc przepłukać przesączem co najmniej dwukrotnie i napełnić tak, aby nie pozostały bańki powietrza. Unikać nagrzania rurki w czasie manipulacji. Zmierzyć polaryzację przesączu. Temperatura polarymetru, rurki i przesączu powinna wynosić 20 ± 0,1 °C. Przy ręcznym polaryzowaniu nastawiać i odczytywać 4 razy, obliczyć średnią z dokładnością 0,1 °Z.

UWAGA – Jeżeli temperatura nie równa się 20 °C, to postępować jak w metodzie 05-10/25-1 (patrz tekst⁷).

8.5 Kalibrowanie polarymetru. Skontrolować polarymetr certyfikowanymi kontrolnymi płytkami

kwarcowymi o nominalnej skręcalności między 10 a 20 °Z. Zastosować jeden z dwóch sposobów kalibrowania i obliczenia poprawek na temperaturę z metody GS1/2/3-1 punkt 8.4. Mierz się wskazania z pustą rurką, z wodą, z płytką kwarcową i jednocześnie notując temperatury płytki i polarymetru.

8.6 Automatyczna linia do polaryzacji buraków. W seryjnych oznaczeniach zaleca się użycie zestawu obejmującego wagę proporcjonalną, linię mieszaną i sączenie wiat z automatycznym polarymetrem. Waga proporcjonalna powinna uwzględniać objętość 177 ml roztworu klarującego (punkt 5.2) o gęstości 0,9987 g/ml (wadzone w powietrzu), a więc stosunek mas 26:176,8. Punkt równowagi wagi, zarówno przy odmierzaniu roztworu, jak i przy sprawdzaniu (odważnik 26 g) wyznacza się wraz z kartką pergaminu lub z wytarowaną zlewką. W tym samym cyklu może być oznaczana zawartość pektyn, soku i innych składników buraków.

9 Przedstawienie wyników

9.1 Obliczenia. Jeżeli użyto rurki o długości właściwej dla danego polarymetru (zwykle długości 200 mm), to wskazania polarymetru pomnożyć przez jego przepisowy mnożnik (zwykle 2) aby otrzymać polaryzację °Z lub zawartość cukru w procentach. Wynik przedstawić z jedną cyfrą po przecinku.

9.2 Precyzja.¹¹ W analizach buraków o zawartości cukru zbliżonej do 18,7 % bezwzględna różnica między dwoma wynikami w warunkach powtarzalności nie powinna być większa niż 0,15 °Z. W warunkach odzwrotności ta różnica nie powinna przekroczyć 0,40 °Z.

W analizach buraków o zawartości cukru zbliżonej do 16,8 % bezwzględna różnica między dwoma wynikami w warunkach powtarzalności nie powinna przekroczyć wartości 0,30 °Z. W warunkach odzwrotności ta różnica nie powinna być większa niż 0,50 °Z.

10 Literatura

1. Pinck R. (1992): Zuckerind. 117, 45
2. Proc. 13th Session ICUMSA, 1962, 91
3. Le Docte A. (1927): Int. Sugar J. 29, 488–492
4. Burba M., Pasek W. (1979): Zuckerind. 26, 249–251
5. Hobbs J. K. (1983): Experience... 22th ASSBT Gen. Meeting Phoenix, Arizona
6. Proc. 16th Session ICUMSA, 1974, 11–13
7. Proc. 12th Session ICUMSA, 1958, 97
8. Proc. 18th Session ICUMSA, 1982, 141
9. Burba M., Haule W., Krueger W. (1975): Zucker 28, 411–418
10. Proc. 19th Session ICUMSA, 1986, 59–62
11. Proc. 21st Session ICUMSA, 1994, 99

1 Cel oznaczenia

Metodą stosuje się do świeżej i zamrożonej miazgi buraka cukrowego przygotowanej do polarymetrycznego oznaczenia sacharozy (polaryzacji).¹ Krajanka musi być dobrze rozdrobniona.

1 Cel oznaczenia

Metodą stosuje się do świeżej i zamrożonej miazgi buraka cukrowego przygotowanej do polarymetrycznego oznaczenia sacharozy (polaryzacji).¹ Krajanka musi być dobrze rozdrobniona.

2 Zakres stosowania

W tej metodzie, która może być podstawą kontraktów zakupu buraków cukrowych, mierzy się skręcalność optyczną (polaryzację) półnormalnego roztworu dygestyjnego miazgi buraczanej. Polaryzację wyraża się w °Z Międzynarodowej Skali Cukrowej.

3 Definicje

3.1 „Normalny roztwór cukrowy” zawiera 26,0160 g czystej sacharozy odważonej w próżni i rozpuszczonej w czystej wodzie w 20 °C, dopełnionej do końcowej objętości 100 ml. Odpowiada to odwadze 26 g zawartej w powietrzu, rozpuszczonej w czystej wodzie i dopełnionej w 20 °C do 100 ml.

3.2 „Półnormalny roztwór cukrowy” sporządza się z odwadki miazgi buraczanej i porcji roztworu siarczanu glinu tak dobranych, aby stężenie miazgi buraczanej w ekstrakcie (dygeracie) odpowiadało półnormalnej odwadze sacharozy (13 g/100 ml).

Najważniejszą niedokładnością w metodzie zimnej dygestji jest związana ze zmienną objętością soku w miazdze. Zależy ona od zawartości miąższu i wynosi zwykle między 20,7 a 23 ml w 26 g miazgi.²

Ze względu na trudności w ocenie objętości soku ilość dodawanego siarczanu glinu jest określana zazwyczaj umowami kontraktacyjnymi między sprzedawcą, a nabywcą. Większości krajów europejskich tego rodzaju umowy zakładają objętość soku 23 ml. W sumie z objętością 177 ml roztworu dodanego z pipety daje to łącznie 200 ml. Nie ma na ten temat uzgodnień międzynarodowych.

3.3 Podstawa punktu 100 °Z Międzynarodowej Skali Cukrowej. Podstawą jest skręcalność optyczna normalnego roztworu czystej sacharozy w świetle o

nm w próżni w 20 °C w rurce długości 200 mm.³ Ta skręcalność optyczna odpowiada wartości $100 \pm 0,001^\circ$ w skali katowej. W świetle o długości linii widmowej sodowej $\lambda = 589,4400$ nm w próżni punktu 100 °Z odpowiada kątowni $34,626 \pm 0,001^\circ$. W polarymetrach z klinem kwarcowym pracujących w świetle 589,0000 nm punkt 100 °Z odpowiada wartości 34

4 Zasada metody

Zasada oznaczenia opiera się na metodzie Doctera⁴ zmodyfikowanej przez zastosowanie wodnego roztworu soli glinu jako środka ściągającego. Świeżo sporządzoną lub zamrożoną miazgę poddaje się dygestji w ustalonej objętości i tworu siarczanu glinu. Stosując mikser mechaniczny otrzymuje się „półnormalny roztwór cukrowy”. Po odsączeniu oznacza się polarymetrycznie cukr w klarowanym filtracie.

5 Odczynniki i materiały

Używać wody dejonizowanej lub o podobnej jakości.

5.1 Siarczan glinu – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

5.2 Woda – czysta, bezjonowa, bez smaku i zapachu. Rozpuszczać w 100 ml wody odmierzonej cylindrem miarowym.

5.3 Pergamin satynowany – granatowa, miary kartek około 12 x 12 cm. Kartka cała odwadkę miazgi (łącznie z sokiem).

5.4 Bibuła filtracyjna, ziemia okrzemkowa, szybkoosuszająca, sączki średnicy 18 cm, średnica porów około 3 μm. Po saczeniu bibuła nie może być używana do dalszego saczenia.

UWAGA – Jeżeli w tym samym elemencie dygestyjnym zawartość sodu, potasu albo innych składników jest znacząca, należy sprawdzić, czy odczynniki i inne materiały nie zawierają tych składników. Dopełnić to zwiększając wodę bibuła nie więcej niż 0,1 mg sodu z jednego sączka. Jeżeli nie użyć więcej od sodu bibuły z ziemią okrzemkową, okrzemkową sodną od sodu (np. Celite 577, Mar-

2 Zakres stosowania

W tej metodzie, która może być podstawą kontraktów zakupu buraków cukrowych, mierzy się skręcalność optyczną (polaryzację) półnormalnego roztworu dygestyjnego miazgi buraczanej. Polaryzację wyraża się w °Z Międzynarodowej Skali Cukrowej.

3.2 „Półnormalny roztwór cukrowy” sporządza się z odwadki miazgi buraczanej i porcji roztworu siarczanu glinu tak dobranych, aby stężenie miazgi buraczanej w ekstrakcie (dygeracie) odpowiadało półnormalnej odwadze sacharozy (13 g/100 ml).

Najważniejszą niedokładnością w metodzie zimnej dygestji jest związana ze zmienną objętością soku w miazdze. Zależy ona od zawartości miąższu i wynosi zwykle między 20,7 a 23 ml w 26 g miazgi.²

Ze względu na trudności w ocenie objętości soku ilość dodawanego siarczanu glinu jest określana zazwyczaj umowami kontraktacyjnymi między sprzedawcą, a nabywcą. Większości krajów europejskich tego rodzaju umowy zakładają objętość soku 23 ml. W sumie z objętością 177 ml roztworu dodanego z pipety daje to łącznie 200 ml. Nie ma na ten temat uzgodnień międzynarodowych.

6 Sprzęt

6.1 Waga precyzyjna – dokładność 0,01 g.

6.2 Mikser. Mikser laboratoryjny (macerator) 12000 do 15000 obr./min., możliwie wyposażony w automatyczny minutnik. Naczynie (szklana nasadka miksera) niskie, objętość około 500 ml.

6.3 Szkło. Lejek filtracyjny objętości około 100 ml, z krótką nóżką, nie sięgającą powierzchni przesączu. Zlewki średnicy około 6 cm, wysokości około 11 cm, pojemności około 300 ml. Cylinder miarowy 1000 ml. Nakrywki do zlewek.

6.4 Pipety miarowe i automatyczne – odpowiadające wymaganiom ICUMSA⁸. Objętość pipet (175–250 ml) zależy od zawartości miazgi w miadze (3.2).

6.5 Polarymetr – z podziałką w °Z w 20 °C.

6.6 Rurki polarymetryczne i ich szkiełka przykrywkowe. Rurki przepływowe lub z bocznym napełnianiem o długości przepływowej dla danego polarymetru powyżej 200 mm lub 2 razy krótsze, gdy przesącz jest bardzo ciemny). Szkiełka przykrywkowe do rurek zgodne z wymaganiami ICUMSA⁸. Wierzechna długość rurek powinna być zgodna z wymaganiami klasy A.

6.7 Kwarcowe płytki kontrolne – nominalna skręcalność około 10 lub 20 °Z. Używać płytek certyfikowanych przez miarodajne instytucje (np. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Niemcy) lub płytek, które porównano z certyfikowanymi.

6.8 Łaźnia wodna – termostatowana o temperaturze 20 ± 0,5 °C.

7 Próbkę

7.1 Przygotowanie miazgi. Do oznaczenia polaryzacji (tj. zawartości cukru) potrzeba jest reprezentatywnej próbki buraków. Jest ona w postaci miazgi z buraków rozdrobnionych do tego stopnia, że rozpuszczalne składniki dadzą się łatwo ekstrahować. Zalecono⁹ użycie pil takiego systemu, aby po przejściu przez sieć o najmniejszej 50 sztuk umytych korzeni masa miazgi wyniosła 10 % masy buraków. W handlu znajdują się specjalne maszyny zawierające jedną lub wiele pil, nie ma jednak międzynarodowych ustaleń, jakiego mają być typu. Próbkę krajanki wymagają dodatkowego rozdrobnienia przed analizą.

Próbę miazgi wymieszać aż do jednorodności. Próba jest jednorodna⁸, gdy wyniki z 6 do 8 równoległych oznaczeń dają odchylenie standardowe nie większe niż 0,2 °Z. Po wymieszaniu miazgę bierze się natychmiast do analizy.

7.2 Przygotowanie próbek

8 Waga

8.1 Przygotowanie miazgi

8.2 Polaryzacja

8.3 Sączenie

8.4 Oznaczenie

8.5 Kalibracja

8.6 Uwagi

8.7 Uwagi

8.8 Uwagi

8.9 Uwagi

8.10 Uwagi

8.11 Uwagi

8.12 Uwagi

8.13 Uwagi

8.14 Uwagi

8.15 Uwagi

8.16 Uwagi

8.17 Uwagi

8.18 Uwagi

8.19 Uwagi

8.20 Uwagi

8.21 Uwagi

8.22 Uwagi

8.23 Uwagi

8.24 Uwagi

8.25 Uwagi

8.26 Uwagi

8.27 Uwagi

8.28 Uwagi

8.29 Uwagi

8.30 Uwagi

8.31 Uwagi

8.32 Uwagi

8.33 Uwagi

8.34 Uwagi

8.35 Uwagi

8.36 Uwagi

8.37 Uwagi

8.38 Uwagi

8.39 Uwagi

8.40 Uwagi

6.7 Kwarcowe płytki kontrolne – nominalna skręcalność około 10 lub 20 °Z. Używać płytek certyfikowanych przez miarodajne instytucje (np. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Niemcy) lub płytek, które porównano z certyfikowanymi.

6.8 Łaźnia wodna – termostatowana o temperaturze 20 ± 0,5 °C.

JEDNORODNOŚĆ

Próbę miazgi wymieszać aż do jednorodności. Próba jest jednorodna⁸, gdy wyniki z 6 do 8 równoległych oznaczeń dają odchylenie standardowe nie większe niż 0,2 °Z. Po wymieszaniu miazgę bierze się natychmiast do analizy.

Zamknąć pokrywkę miksera, uruchomić silnik i miksować przez co najmniej 90 sekund przy 12000 do 15000 obr./min. Zdjąć szklaną nasadkę z dolnego napędu miksera i łącznik napędowy od spodu nasadki zatkać korkiem gumowym. Poluzować pokrywkę i umieścić nasadkę z roztworem w zimnej łaźni wodnej.

Do dygestii wodnej w około 20 °C w przypadku braku miksera należy przyrządzać szczególnie drobną miazgę. W suchym naczyniu mieszać lub intensywnie wstrząsać przez 5 minut miazgę z roztworem siarczanu glinu.

Do dygestii wodnej w około 20 °C w przypadku braku miksera należy przyrządzać szczególnie drobną miazgę. W suchym naczyniu mieszać lub intensywnie wstrząsać przez 5 minut miazgę z roztworem siarczanu glinu.

8.2 Posługiwanie się zamrożoną miazgą. Upewnić się, że próbka była przechowywana w temperaturze -20 °C i że pojemnik z próbką był szczelny. Odważać próbkę zamrożoną albo roztopioną w chłodzarnie w +4 °C. Stosując wagę proporcjonalną starannie wymieszać odważoną zamrożoną miazgę z roztworem siarczanu glinu, mającym taką temperaturę, aby do polaryzacji mieszanina miała temperaturę 20 ± 1 °C.

8.3 Sączenie roztworu. Roztwór z miksera nacięci temperatury 20 °C przesączyć przez przesącznik bibułowy (punkty 3.4 i 6.3). W talerzu użyć 10 ml ziemi okrzemkowej. W czasie przykryć lejek aby uniknąć parowania. Usunąć 5 ml przesącza.

8.4 Oznaczenie polaryzacji. Użyć rurki przepływowej albo z bocznym wlewem (6.6). Rurkę przepływową i napełnić główną częścią przesącza z bocznym wlewem starannie przemyć rurkę co najmniej dwukrotnie i zapewnić tak, aby stały bałki powietrza. Po chwili nagrzania rurki manipulacją zmniejszyć polaryzację przesącza przez polarymetr, rurki i przesącza powinna być 20 ± 0,1 °C. Przy ręcznym polaryzowaniu i odczytywać 4 razy, obliczyć średnią z dwóch odczytów.

UWAGA – Jeżeli temperatura nie równa się 20 °C, to polaryzacja powinna być korygowana (patrz test 8.2).

8.5 Kalibracja polarymetru. Skontrolować polarymetr certyfikowanymi kontrolnymi płytkami

6 Sprzęt

6.1 Waga precyzyjna – dokładność 0,01 g.

6.2 Młótarz. Młótarz laboratoryjny (mocznator) 12000 do 15000 obr./min, możliwie wyposażony w automatyczny minutnik. Naczynie (szklana nasadka młótarza) niskie, objętość około 500 ml.

6.3 Szklano. Lejek filtracyjny objętości około 100 ml, z krótką nóżką, nie sięgającą powierzchni przesącza. Zlewki średnicy około 6 cm, wysokości około 11 cm, pojemności około 300 ml. Cylinder miarowy na 1000 ml. Nakrytki do zlewki.

6.4 Pipety miarowe i automatyczne – odpowiadające wymaganiom ICUMSA.⁵ Objętość pipet (175–180 ml) zależy od zawartości miąższu w miazdze (3.2).

6.5 Polarymierz – z podziałką w °Z w 20 °C.

6.6 Rurki polarymetryczne i ich szkiełka przykrywkowe. Rurki przepływowe lub z bocznym napełnianiem o długości przepływowej dla danego polarymetru (zwykle 200 mm lub 2 razy krótsze, gdy przesącz jest bardzo ciemny). Szkiełka przykrywkowe do rurek zgodnie z wymaganiami ICUMSA.⁵ Tolerancja długości rurek powinna być zgodna z wymaganiami klasy A.

6.7 Kwarcowe płytki kontrolne – nominalna skręcalność około 10 lub 20 °Z. Używać płytek certyfikowanych przez miarodajne instytucje (np. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Niemcy) lub płytek, które porównano z certyfikowanymi.

6.8 Łaźnia wodna – termostatowana o temperaturze 20 ± 0,5 °C.

7 Próbkki

7.1 Przygotowanie miazgi. Do oznaczenia polaryzacji (tj. zawartości cukru) potrzebną jest reprezentatywna próbka buraków. Jest ona w postaci miazgi z buraków rozdrobnionych do tego stopnia, że rozpuszczalne składniki dadzą się łatwo ekstrahować. Zalecono⁶ użycie pil takiego systemu, aby po przejściu przez sieć o najmniejszej 50 sztuk umytych korzeni masa miazgi wynosiła 10 % masy buraków. W handlu znajdują się specjalne maszyny zawierające jedną lub wiele pil, nie ma jednak międzynarodowych ustaleń, jakiego mają być typu. Próbkki krajanki wymagają dodatkowego rozdrobnienia przed analizą.

Próbę miazgi wymieszać aż do jednorodności. Próba jest jednorodna⁶, gdy wyniki z 6 do 8 równoległych oznaczeń dają odchylenie standardowe nie większe niż 0,2 °Z. Po wymieszczeniu miazgę bierze się natychmiast do analizy.

7.2 Przygotowanie zamrożonej miazgi. Postępowanie przy zamrażaniu i przechowywaniu miazgi z białkami cukrowymi opisano w artykule Barby.⁷

8 Wykonanie analizy

8.1 Przygotowanie i klarowanie roztworu próbkki. Dobrze wymieszanej próby odważyć na kartkę z pergaminu dokładnie 26 ± 0,05 g miazgi buraczanej, świeżej, zamrożonej lub rozmrożonej. Ważenie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut. Miazgę wraz z pergaminem umieścić w szklanej nasadce młótarza. Dodać z pipety automatycznej (6.4) 177 ± 0,35 ml roztworu siarczanu glinu lub inną ustaloną objętość (patrz punkt 3.2).

Zamknąć pokrywkę młótarza, a następnie silnik i młócić przez co najmniej 90 sekund przy 12000 do 15000 obr./min. Zjąć szklaną nasadkę z dolnego napędu młótarza i łącznik napędowy od spodu nasadki za pomocą kołeczka gumowego. Poluzować pokrywkę i umieścić nasadkę z roztworem w zimnej łaźni wodnej.

Do dygestii wodnej w około 20 °C w przypadku braku młótarza należy przesycać szczególnie drobną miazgę. W suchym naczyniu mieszać lub intensywnie wstrząsać przez 5 minut miazgę z roztworem siarczanu glinu.

8.2 Posługiwanie się zamrożoną miazgą. Upewnić się, że próbka była przechowywana w temperaturze –20 °C i że pojemnik z próbką był szczelny. Odważyć próbkę zamrożoną albo rozmrożoną w chłodzarnie w +4 °C. Stosując wagę proporcjonalną starannie wymieszać odważoną zamrożoną miazgę z roztworem siarczanu glinu, mającym taką temperaturę, aby do polaryzacji mieszanina miała temperaturę 20 ± 1 °C.

8.3 Sączenie roztworu. Roztwór z młótarza po osiągnięciu temperatury 20 °C przesączyć przez pojedynczy sączek bibułowy (punkty 3.4 i 6.3). W razie potrzeby użyć 10 ml ziemi osadkowej. W czasie sączenia przykryć lejek aby uniknąć parowania. Usunąć pierwsze 5 ml przesącza.

8.4 Oznaczenie polaryzacji. Użyć rurki przepływowej albo z bocznym napełnianiem (6.6). Rurkę przepływową przepłukać i napełnić główną częścią przesącza. Rurkę z bocznym wlewem starannie przepłukać przesączeniem co najmniej dwukrotnie i napełnić tak, aby nie pozostały bańki powietrza. Unikać nagrzania rurki w czasie manipulacji. Zmierzyć polaryzację przesącza. Temperatura polarymetru, rurki i przesącza powinna wynosić 20 ± 0,1 °C. Przy ręcznym polaryzowaniu nastawiać i odczytywać 4 razy, obliczyć średnią z dokładnością 0,1 °Z.

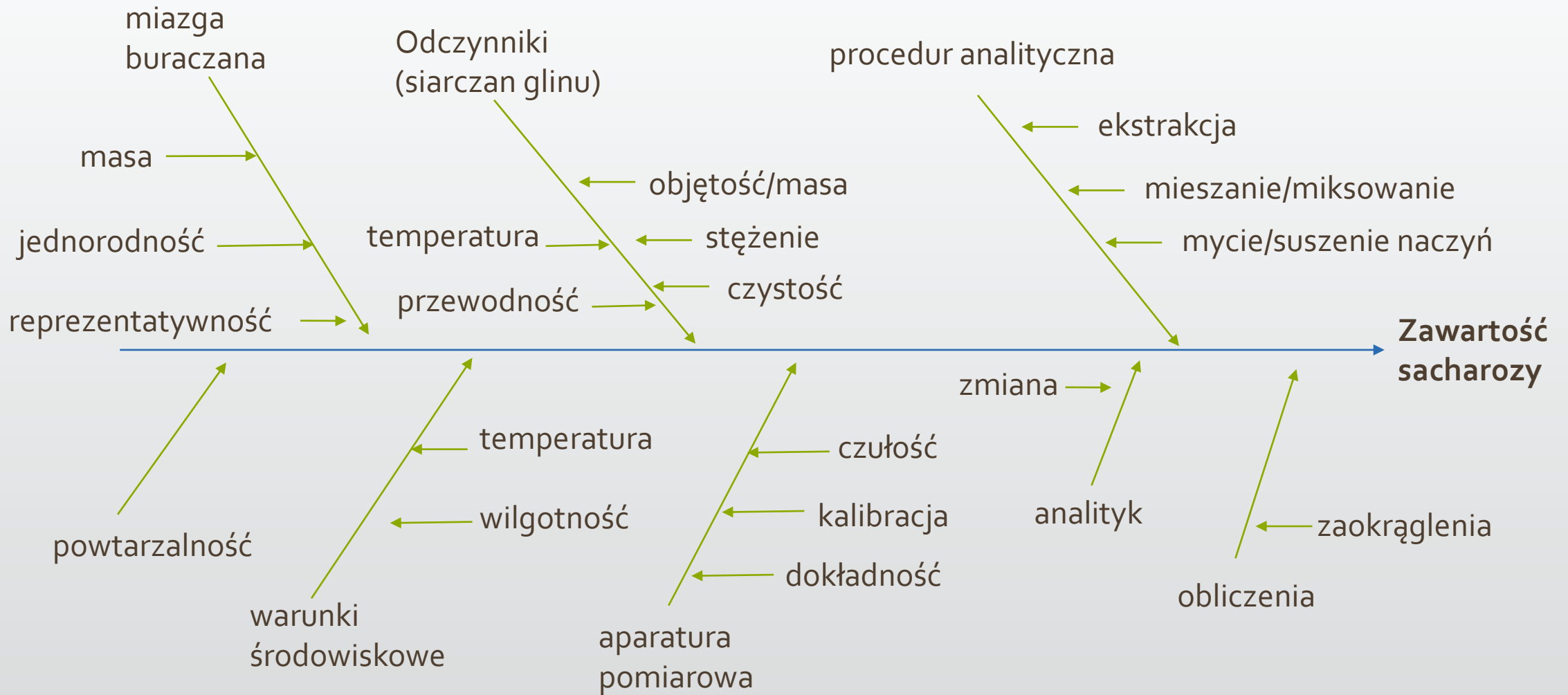
UWAGA – Jeżeli temperatura nie równa się 20 °C, to postępować jak w metodzie 08/1025-1 (patrz tekst⁸).

8.5 Kalibrowanie polarymetru. Skontrolować polarymierz certyfikowanymi kontrolnymi płytkami

8.1 Przygotowanie i klarowanie roztworu próbkki. Z dobrze wymieszanej próby odważyć na kartkę z pergaminu dokładnie 26 ± 0,05 g miazgi buraczanej, świeżej, zamrożonej lub rozmrożonej. Ważenie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut. Miazgę wraz z pergaminem umieścić w szklanej nasadce młótarza. Dodać z pipety automatycznej (6.4) 177 ± 0,35 ml roztworu siarczanu glinu lub inną ustaloną objętość (patrz punkt 3.2).

177ml=176,77g
0,35ml=0,3495g

8.4 Oznaczenie polaryzacji. Użyć rurki przepływowej albo z bocznym wlewem (6.6). Rurkę przepływową przepłukać i napełnić główną częścią przesącza. Rurkę z bocznym wlewem starannie przepłukać przesączeniem co najmniej dwukrotnie i napełnić tak, aby nie pozostały bańki powietrza. Unikać nagrzania rurki w czasie manipulacji. Zmierzyć polaryzację przesącza. Temperatura polarymetru, rurki i przesącza powinna wynosić 20 ± 0,1 °C. Przy ręcznym polaryzowaniu nastawiać i odczytywać 4 razy, obliczyć średnią z dokładnością 0,1 °Z.





Szacowanie niepewności

- jednorodność próby
- powtarzalność metody
- Odtwarzalności metody / odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna metody
- odzysku
- niepewność aparatury pomiarowej (wagi, polarymetru, konduktometru, termometru.....)

Wyznaczenie złożonej niepewności pomiaru

Wyznaczenie rozszerzonej niepewności pomiaru





Jednorodność próby

Badanie jednorodności próby wykonać zgodnie z pkt. 7.1 metody ICUMSA GS6-3

- Wykonać analizy kilku (np.4) serii 6-8 powtórzeń prób miazgi buraczanej





Powtarzalność metody

- Powtarzalność metody wyznaczyć na podstawie analizy miazgi buraczanej o różnej zawartości sacharozy (różne poziomy zawartości sacharozy w miazdze/ile serii?/ile powtórzeń?)
- *Analiza statystyczna na obecność „błędów grubych” (błędy te są pomiarami, które odbiegają od pozostałych i nie powinny być uwzględniane w obliczeniach).*



Odtwarzalność

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna metody

- Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną metody wyznaczyć na podstawie analizy **tej samej** miazgi buraczanej.

Zmienność warunków:

- w różnych dniach
 - przez różnych analityków
-
- Badania międzylaboratoryjne



Badanie odzysku

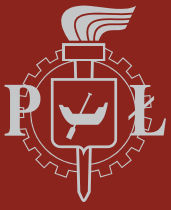
- analiza prób miazgi buraczanej fortyfikowanej (wzbogaconej) czystym roztworem sacharozy
- różne poziomy fortyfikacji/ilość powtórzeń?/
- analiza odzysku w próbach o różnej zawartości wyjściowej sacharozy



Niepewność aparatury pomiarowej

- niepewność wagi (przy ważeniu miazgi, odczynnika klarującego)
- niepewność polarymetru
- niepewność konduktometru
- niepewność termometru
- Itp..

Wykorzystanie informacji ze świadectw wzorcowania





Wyznaczenie złożonej niepewności pomiaru

$$u = \sqrt{u_r^2 + u_{odtw}^2 + u_w^2 + u_p^2 + u_{odz\acute{s}r}^2 + u_{jed}^2}$$

gdzie:

u_{or} - niepewność powtarzalności

u_{odtw} - niepewność odtwarzalności

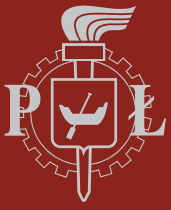
u_w - niepewność wagi

u_p - niepewność polarymetru

$u_{odz\acute{s}r}$ - niepewność odzysku

u_{jed} - niepewność jednorodności





Wyznaczenie rozszerzonej niepewności pomiaru

- Rozszerzoną niepewność wyniku pomiaru U na podstawie wzoru:

$$U = k \cdot u$$

gdzie:

- k – współczynnik rozszerzenia, ($k = 2$)
- u – złożona standardowa niepewność pomiaru





Pytania ?

Dziękuję za uwagę 😊

