

Методика выполнения измерений
массовой доли углеводов в кофе растворимом
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
(Св-во №22-03 от 04.07.2003 ВНИИМС)

1. Область применения

Настоящая методика устанавливает метод измерений массовых долей общей глюкозы, общей ксилозы и свободной фруктозы в кофе растворимом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Диапазон измерений массовой концентрации общей глюкозы, общей ксилозы и свободной фруктозы в кофе растворимом — (0,3 – 3,0) %.

2. Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 15113.4-77	Концентраты пищевые. Правила приёмки, отбор и подготовка проб
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12-99	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 51880-2002 Кофе растворимый. Определение массовых долей свободных и общих углеводов. Метод высокоэффективной анионообменной хроматографии

3. Определения, обозначения и сокращения

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, а также термины, установленные в ГОСТ Р 51880.

4. Сущность метода

Метод основан на индивидуальном определении глюкозы, ксилозы и фруктозы с помощью рефрактометрического детектирования после хроматографического разделения пробы кофе растворимого, подготовленной к измерениям. Хроматограммы представлены в приложении А.

5. Средства измерений, реактивы, оборудование

5.1. Хроматограф жидкостный «Стайер» с рефрактометрическим детектором, оборудованный термостатом колонок, обеспечивающим установку температуры в диапазоне до 40 до 90 °С с точностью 0,5 °С и поддержание температуры с погрешностью не более 0,1 °С по ТУ 4321.003.18294344.

Метрологические характеристики хроматографа:

-пределы допускаемого значения относительного среднеквадратического отклонения времени удерживания определяемого компонента — 0.6%;

-пределы допускаемого значения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала по высоте и площади пика — 4 %.

5.2. Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, высокого класса по ГОСТ 24104.

5.3. Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.

5.4 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности, вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

5.5 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 25 см³; 50 см³; 100 см³; 500 см³; 1000 см³; цилиндры вместимостью 10 см³; 25 см³; 50 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³ по ГОСТ 1770.

5.6 Шприц медицинский, вместимостью 2см³

5.7 Микрошприц дозирующий для ВЭЖХ, вместимостью не менее 50 мкл (типа Hamilton)

5.8 Колонка хроматографическая разделительная Rezex RPM, 8μ, 300 x 7,8 мм (Phenomenex, США)

5.9 Колонка защитная (предколонка) "Carbo-Pb²⁺" (4 x 3.0 мм) (Phenomenex, США)

5.10 Колонка для твердофазной экстракции Strata SDB-L 500мг/3мл (Phenomenex, США)

5.11 Колонка для твердофазной экстракции Strata SAX 500мг/3мл (Phenomenex, США)

5.12 Глюкоза по ГОСТ 6038.

5.13 Ксилоза и фруктоза с содержанием основного вещества не менее 99%, разрешённые к применению органами Госсанэпиднадзора Минздрава России.

5.14. Спирт изопропиловый по ТУ 6-09-07-1718-91, ос.ч.

5.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., стандартный раствор молярной концентрации 1.00 моль/дм³

5.16 Ацетат натрия тригидрат (производство Sigma)

5.17 Тетрагидрофуран ос.ч.

5.18 Стандарт- титр соляной кислоты по ТУ 6-09-25-40-87

5.19 Насос водоструйный по ГОСТ 25336

5.20 Баня водяная, обеспечивающая поддержание температуры 100±5 °С

5.21 Установка для вакуумной фильтрации

5.22 Установка для твердофазной экстракции

5.23 Пробирки центрифужные вместимостью 50 см³

5.24 Фильтры фторопластовые с диаметром пор 0,45 мкм

5.25 Баня ультразвуковая (диапазон частоты 20 – 40 кГц, выходная мощность, не менее 50 Вт).

5.26 Центрифуга, 6000 об/мин

Допускается использование иных средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с техническими характеристиками не хуже указанных выше.

6. Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографа к работе, включая контроль разрешающей способности разделительной колонки и установление градуировочной характеристики.

6.1. Приготовление реактивов

6.1.1 Приготовление элюента для хроматографического разделения углеводов.

1000 см³ деионизованной воды фильтруют через фторопластовый фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу. Готовят в день определения.

6.1.2 Приготовление градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией глюкозы - 10,0 г/дм³, ксилозы – 10,0 г/дм³, фруктозы - 10,0 г/дм³.

Навески углеводов массой: ксилозы – 0,5 г; глюкозы – 0,5 г; фруктозы – 0,5 г; взвешивают на аналитических весах и результат записывают с точностью до 0,001г.

Навески помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в деионизованной воде и содержимое колбы доводят до метки.

6.1.3. Приготовление градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией глюкозы - 5,0 г/дм³, ксилозы – 5,0 г/дм³, фруктозы - 5,0 г/дм³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вместимостью 25 см³ вносят 25 см³ градуировочного раствора № 1, приготовленного по 6.1.2. Содержимое колбы доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

6.1.4. Приготовление градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией глюкозы – 1,0 г/дм³, ксилозы – 1,0 г/дм³, фруктозы - 1,0 г/дм³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой, вместимостью 5 см³ вносят 5 см³ градуировочного раствора №1, приготовленного по 6.1.2. Содержимое колбы доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

6.1.5 Растворы 6.1.1-6.1.4 готовят в день определения.

6.1.6 Приготовление раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³

Раствор готовят из стандарт-титра соляной кислоты. Ампулу стандарт-титра промывают дистиллированной водой и помещают в стеклянную воронку, установленную в горло мерной колбы вместимостью 100 см³. Пробойником пробивают ампулу и дистиллированной водой тщательно переносят содержимое ампулы в мерную колбу. Объем раствора доводят до метки и перемешивают

6.2. Подготовка хроматографа к работе

6.2.1. Установку, включение и подготовку хроматографа к работе выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

Устанавливают последовательно защитную и разделительную колонки, помещают в термостат и подготавливают разделительную систему к работе в соответствии с паспортом колонок, подготавливают установку для ТФЭ в соответствии с приложением Б

6.2.2 Условия хроматографического разделения глюкозы, ксилозы и фруктозы:

температура окружающего воздуха, °С	25 ± 5 ;
атмосферное давление, мм рт. ст	760 ± 30 ;
относительная влажность воздуха, %	65 ± 15 ;
частота питающей сети, Гц	$50 \pm 0,5$;
напряжение питания в сети, В	220 ± 10 ;
скорость элюирования (элюент по 6.1)	$0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$,
объем петлевого дозатора	20 мкл.
температура термостата	$85 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.3 Ориентировочные значения времен удерживания ксилозы, глюкозы и фруктозы, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента	Время удерживания, мин
Глюкоза	$15,30 \pm 0,4$
Ксилоза	$16,40 \pm 0,4$
Фруктоза	$20,50 \pm 0,5$

6.2.4 Детектирование разделенных углеводов осуществляют рефрактометрически.

6.3. Контроль разрешающей способности разделительной колонки

Разрешающую способность установленной разделительной системы оценивают по значению показателя разрешения (R_s) глюкозы и ксилозы.

6.3.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф и петлевой дозатор промывают градуировочным раствором № 1: шприц - 3-х кратным объемом, не менее 50 мкл, петлевой дозатор - $0,3-0,5 \text{ см}^3$.

6.3.2 Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

6.3.3 После выхода хроматографа на режим шприцем в петлевой дозатор вводят градуировочный раствор № 1 в количестве не менее трех объемов дозатора.

6.3.4 Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

Программа сбора и обработки хроматографической информации запускается автоматически, а хроматограммы могут быть выведены на дисплей и/или принтер.

6.3.5 Значение (R_s) определяют по формуле:

$$R_s = \frac{2(t'_{R1} - t'_{R2})}{W_2 - W_1} \quad (1)$$

где t'_{R1} и t'_{R2} приведенные времена удерживания глюкозы и ксилозы, мин соответственно

W_1 и W_2 - ширина пиков (при основании) глюкозы и ксилозы, мин.

Приведенное время удерживания (t'_R) глюкозы и ксилозы определяют по формуле 2:

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (2),$$

где t_R - абсолютное время удерживания углевода, мин;

t_0 - время выхода неудерживаемого компонента (мертвый объем), мин.

Для установленной колонки среднее значение $R_{s(n,n+1)}$ для пары критически разделяемых глюкозы и ксилозы (n) и (n+1) рассчитывают по результатам двух параллельных измерений.

При расчете R_s используют систему сбора и обработки хроматографических данных.

6.3.6 Качество колонки считают удовлетворительным при значениях $R_{s(n,n+1)} > 1,3$.

6.3.7 Контроль качества разделительной системы в процессе эксплуатации проводят не реже одного раза в 2 недели.

6.4. Установление градуировочной характеристики

6.4.1. Процедуры градуировки хроматографа выполняют по градуировочным растворам №№ 1-3 в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением. Градуировочная зависимость описывается уравнением:

$$Y = K_1 X + K_0 \quad (3)$$

6.4.2. Градуировку детектора проводят в следующих условиях выполнения измерений:

температура окружающего воздуха, °С	20 ÷ 35;
атмосферное давление, мм рт. ст	760 ± 30;
относительная влажность воздуха, %	65 ± 15;
частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5;
напряжение питания в сети, В	220 ± 10

6.4.3. Для каждого градуировочного раствора, начиная с раствора № 3, последовательно выполняют операции по 6.3.2 - 6.3.4 после того, как шприц для ввода пробы и петлевой дозатор промывают градуировочным раствором № 3

6.4.4 Хроматограммы обрабатывают в соответствии с руководством пользователя.

6.4.5 Проверку градуировочной характеристики по градуировочному раствору № 2 выполняют перед началом работ в день выполнения измерений. При отклонении результатов измерений в градуировочных растворах массовой концентрации любого из углеводов более, чем на 15% и/или изменении времен удерживания более, чем на 3,5% повторную градуировку хроматографа выполняют во всем диапазоне измерений.

6.4.6 Градуировку во всем диапазоне измеряемых концентраций углеводов проводят не реже 1 раза в квартал, а также при использовании новой партии реактивов, замене колонок и после ремонта хроматографа.

7. Отбор проб

Отбор проб выполняют по ГОСТ 15113.0.

8. Подготовка проб.

8. 1. Подготовка проб для определения массовых долей общей глюкозы и общей ксилозы.

8.1.1. Пробу продукта массой 10,0 г взвешивают на аналитических весах и записывают результат с точностью до 0,001г. Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, цилиндром вместимостью 50 см³ прибавляют 30 см³ раствора соляной кислоты и тщательно перемешивают содержимое колбы до полного растворения. Схема подготовки проб представлена в приложении В.

Примечание. Для ускорения процесса растворения рекомендуется помещать колбу с пробой в ультразвуковую баню на 10 минут.

8.1.2 Колбу с пробой по 8.1.1 присоединяют к обратному водяному холодильнику и помещают на кипящую водяную баню на 3 часа, содержимое колбы

перемешивают не реже 1 раза в 30 минут. По окончании нагревания колбу охлаждают до комнатной температуры под струёй холодной воды или в холодной водяной бане, измеряют объем раствора цилиндром и при необходимости деионизированной водой доводят объём пробы до 30 см³ и тщательно перемешивают.

8.1.3 10 см³ пробы, подготовленной по 8.1.2, отбирают пипеткой вместимостью 10 см³ и помещают в центрифужную пробирку, затем пипеткой вместимостью 1 см³ прибавляют 1 см³ изопропилового спирта и перемешивают. Смесь центрифугируют при 6000 об/мин в течение 10 минут.

8.1.4 Подготовка колонок для твердофазной экстракции

8.1.4.1 Колонку для твердофазной экстракции SAX (Phenomenex, США) подсоединяют к вакуумной линии и промывают последовательно 3 см³ изопропилового спирта и 3 см³ раствора ацетата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль / дм³, не допуская осушения ее рабочей поверхности.

8.1.4.2. Колонку для твердофазной экстракции SDB-L (Phenomenex, США) подсоединяют к вакуумной линии и промывают последовательно 3 см³ изопропилового спирта и 3 см³ смеси вода – изопропиловый спирт (10 : 1), не допуская осушения ее рабочей поверхности.

8.1.5 Пробу объемом 5 см³, подготовленную по 8.1.3, отбирают пипеткой вместимостью 5 см³, не взмучивая осадка, и пропускают последовательно через колонки для твердофазной экстракции, подсоединенные к вакуумной линии, при скорости 1 – 2 мл/мин.

Сначала пробу пропускают через колонку SAX, подготовленную по 8.1.4.1 и первые порции фильтрата, объемом 1 – 2 см³ удаляют.

Последующую порцию фильтрата (объемом не менее 3 см³) пропускают через колонку SDB-L, подготовленную по 8.1.4.2. Первые порции фильтрата, объемом 1 см³ удаляют, а для хроматографического разделения используют последующую порцию фильтрата (объемом около 2 см³).

8.2. Подготовка проб для определения массовой доли свободной фруктозы.

8.2.1. Пробу продукта массой 10,0 г взвешивают на аналитических весах и записывают результат с точностью до 0,001г. Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, цилиндром вместимостью 50 см³ прибавляют 30 см³ горячей (приблизительно 80°C) деионизированной воды и тщательно перемешивают содержимое колбы до полного растворения.

Примечание. Для ускорения процесса растворения рекомендуется помещать колбу с пробой в ультразвуковую баню на 10 минут

8.2.2 10 см³ пробы, подготовленной по 8.2.1, отбирают пипеткой вместимостью 10 см³ и помещают в центрифужную пробирку, затем пипеткой вместимостью 1 см³ прибавляют 1 см³ тетрагидрофурана и перемешивают. Смесь центрифугируют при 6000 об/мин в течении 10 минут.

8.2.3 Подготовка колонки для твердофазной экстракции SDB-L

Колонку подсоединяют к вакуумной линии и промывают последовательно 3 см³ тетрагидрофурана и 3 см³ смеси вода – тетрагидрофуран (10 : 1), не допуская осушения ее рабочей поверхности.

8.2.4 Пробу, подготовленную по 8.2.2, объемом около 3 см³ пропускают через колонку для твердофазной экстракции, подготовленную по 8.2.3, при скорости 1 – 2 мл/мин. Первые порции фильтрата объемом 1 см³ удаляют. Для хроматографического разделения используют последующую порцию фильтрата объемом около 2 см³.

9. Проведение измерений

9.1 Хроматографический анализ содержания массовой доли общей глюкозы и общей ксилозы.

9.1.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф и петлевой дозатор промывают раствором пробы, подготовленной к измерениям по 8.1.5: шприц — 3-х кратным объемом, но не менее 50 мкл, петлевой дозатор — 0,3 - 0,5 см³.

9.1.2 Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

9.1.3 После выхода хроматографа на режим шприцем в петлевой дозатор вводят раствор пробы (не менее трех объемов дозатора).

9.1.4 Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

Программа сбора и обработки хроматографической информации запускается автоматически, при этом хроматограммы могут быть выведены на дисплей и/или принтер.

9.1.5 Хроматограммы каждой пробы обрабатываются в соответствии с руководством пользователя программно-аппаратного комплекса. Идентификацию и расчет массовой концентрации определяемого углевода в пробе продукта, г/дм³ выполняет система сбора и обработки данных хроматографа.

9.2 Хроматографический анализ содержания массовой доли свободной фруктозы

9.2.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф и петлевой дозатор промывают раствором пробы, подготовленной к измерениям по 8.2.4: шприц — 3-х кратным объемом, не менее 50 мкл, петлевой дозатор — 0,3 - 0,5 см³ и выполняют операции по 9.1.2-9.1.5.

10. Обработка результатов измерений.

10.1 Массовую долю каждого определяемого углевода (общей глюкозы, общей ксилозы и свободной фруктозы) в кофе растворимом рассчитывают по формуле:

$$X=0,3Y \quad (4)$$

где X – массовая доля определяемого углевода в кофе растворимом, %,

Y – значение, полученное системой сбора и обработки данных хроматографа, г/ кг

10.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие (5)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений, %;

r – значение предела повторяемости, %, приведенное в таблице 2.

Таблица 2

Наименование компонента	Диапазон измерений массовой концентрации, %	Показатель повторяемости, %, $\sigma_r \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \Delta \end{smallmatrix} \right)$	Показатель воспроизводимости, %, $\sigma_{R\bar{x}} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \Delta \end{smallmatrix} \right)$	Границы относительной погрешности измерений, %, $\pm \delta$, $P=0,95$	Предел повторяемости, %, r , $P=0,95$, $n=2$	Предел воспроизводимости, %, $R_{\bar{x}}$, $P=0,95$, $m=2$
Глюкоза	от 0,3 до 3,5 вкл.	4	8	30	11	22
Ксилоза	от 0,3 до 3,5 вкл.	3	6	22	8	17
Фруктоза	от 0,3 до 3,5 вкл.	4	9	27	11	25

10.3 Если условие (5) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее

арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (6)

$$\frac{4 \cdot |X_{\max} - X_{\min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq CR_{0,95}(n) \quad (6)$$

где X_{\max} , X_{\min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений, %;

$CR_{0,95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и $n = 4$, $CR_{0,95}(4) = 1,3 \times r$, %;

n – число определений.

Если условие (6) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

10.4 Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X_{\text{ср}} \pm 0,01 \cdot \sigma X_{\text{ср}}, \%, \text{ при } n \text{ и } P = 0,95;$$

где $X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п.10.1–10.2).

Если полученный результат анализа составляет значение меньше нижней границы диапазона измерений, установленного МВИ (0,3 %), то результат измерений представляют в виде: «меньше, чем 0,3 %»

11 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Периодичность контроля устанавливается планом контроля точности результатов измерений лаборатории.

11.1 Контроль качества результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

11.1.1 Контроль проводится с использованием образца рабочей пробы.

11.1.2 Контроль показателя промежуточной прецизионности результатов измерений проводят дважды анализируя образец для контроля в полном соответствии с данной МВИ в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время», «оператор» ($X_{\text{ср},1}$, $X_{\text{ср},2}$).

Промежуточную прецизионность признают удовлетворительной, если выполняется условие (7):

$$\frac{2 \cdot |X_{cp,1} - X_{cp,2}| \cdot 100}{(X_{cp,1} + X_{cp,2})} \leq R_{(T,O)}, \quad (7)$$

где $R_{(T,O)}$ – предел промежуточной прецизионности, %, рассчитывают как

$$R_{(T,O)} = R/1,2, \quad (8)$$

где R – значение предела воспроизводимости (таблица 2).

Если условие (7) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении норматива контроля выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.2 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности показателей правильности рутинного анализа по 6.2.4 ГОСТ ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

12. Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший техническую документацию на хроматограф.

13. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения.

Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

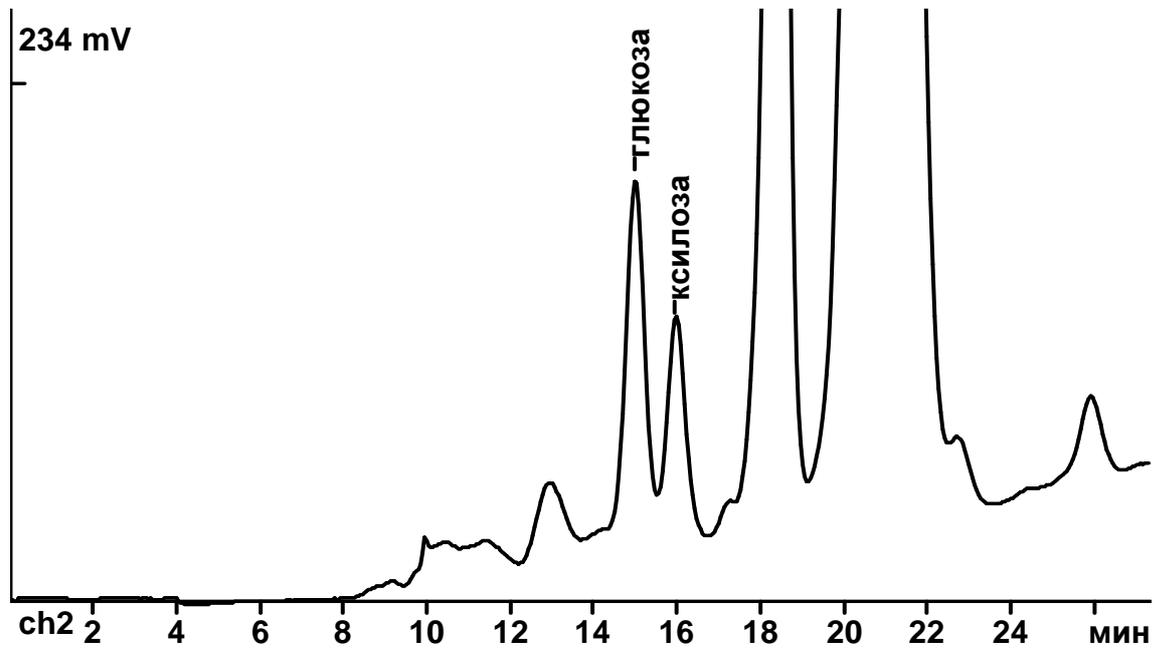


Рисунок 1. Хроматограмма пробы кофе растворимого

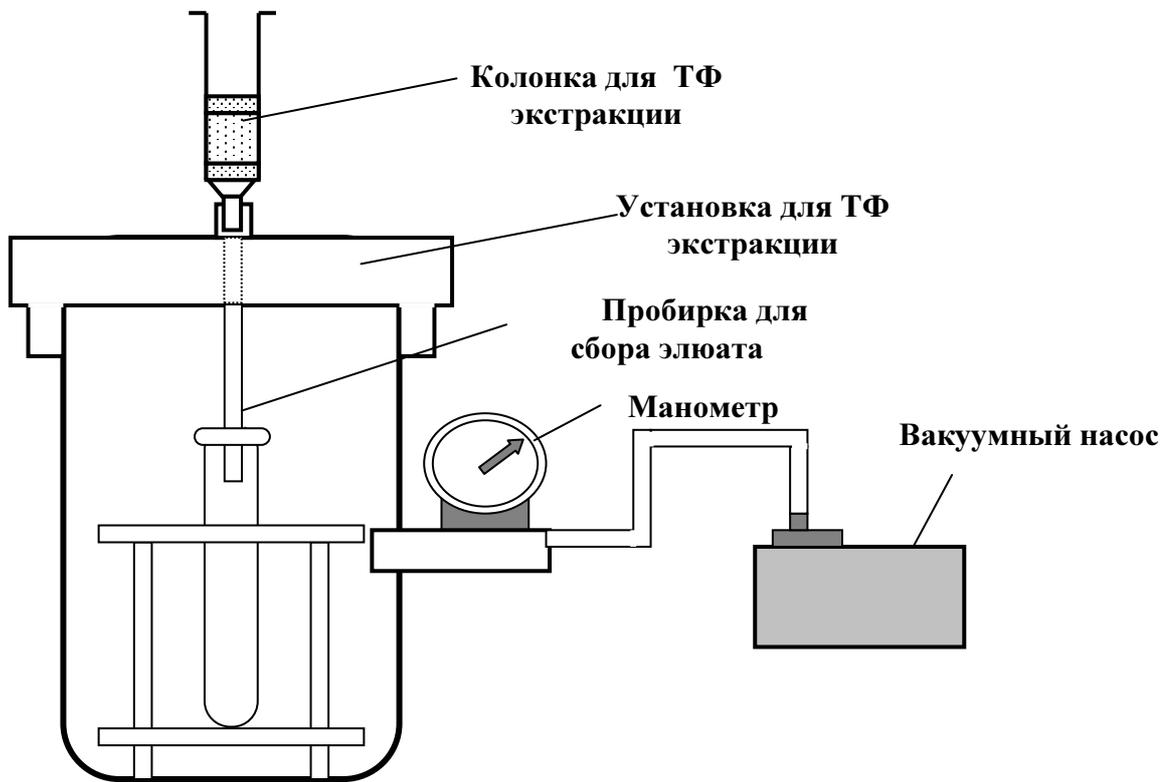


Рисунок 2. Установка для твердофазной экстракции.

Схема подготовки пробы для анализа общей глюкозы и ксилозы

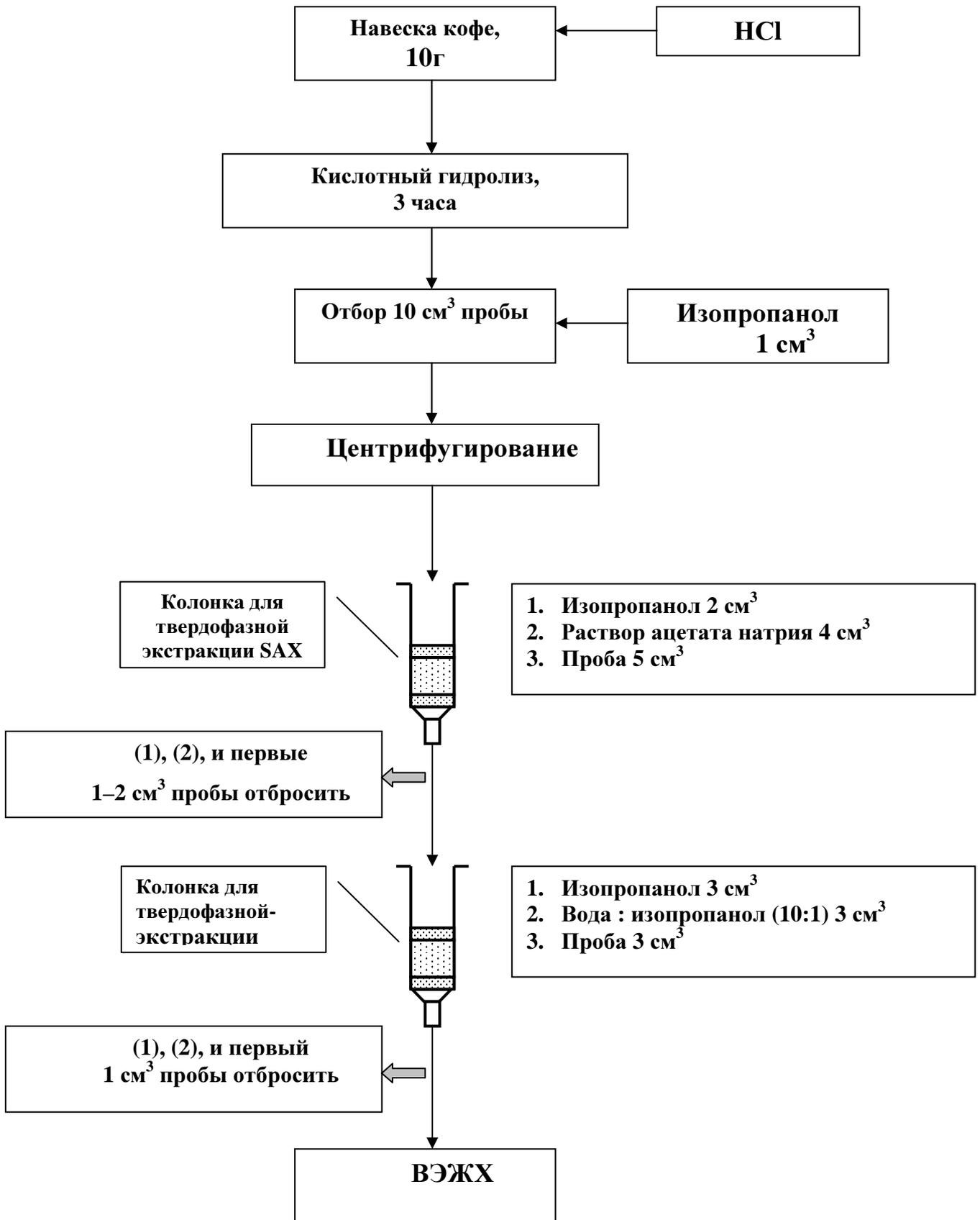


Схема подготовки пробы для анализа свободной фруктозы

