

«НПКФ АКВИЛОН»

ФР.1.31.2002.00603

**Методика выполнения измерений
массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов,
нитритов, фосфатов и сульфатов в алкогольной
продукции методом ионной хроматографии.**

Москва

1 Методика выполнения измерений массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов в алкогольной продукции методом ионной хроматографии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" и Сергиево-Посадским Центром стандартизации и метрологии.

2. МВИ аттестована Государственным унитарным предприятием Всероссийский научно-исследовательский институт Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации: №. 035-00

3. Регламентированный в МВИ метод ионной хроматографии для определения анионного состава алкогольной продукции может применяться в испытательных лабораториях государственных органов контроля при идентификации и контроле качества и безопасности продукта, производственно-технологических лабораториях предприятий, а также в аккредитованных испытательных лабораториях, выполняющих испытания для целей сертификации.

4. Держателем подлинника является "НПКФ АКВИЛОН"

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения Научно-производственной коммерческой фирмой "Аквилон"

тел./факс (095) 936 43 50; 936 20 74

Методика выполнения измерений массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов в алкогольной продукции методом ионной хроматографии.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на водки, водки особые, настойки горькие и слабоградусные горькие, десертные напитки и устанавливает определение массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов методом ионной хроматографии. Диапазоны измерений массовой концентрации анионов в пробе продукта и границы относительной погрешности измерений представлены в таблице 1.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 4142-77	Кальций азотнокислый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 4171-76	Натрий сернокислый. Технические условия
ГОСТ. 4197-74	Натрия сульфат 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4198-75	Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия
ГОСТ 4201 -79	Натрий углекислый кислый Технические условия

ГОСТ 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4217-77	Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4233-77	Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4463-76	Натрий фтористый. Технические условия
ГОСТ 5363-93	Водка. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 5964 -93	Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
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 51135-98	Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ Р 51144-98	Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб
СанПиН 2.3.2.560-96	Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПин 2.3.2.560-96.

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на ионообменных процессах, приводящих к разделению анионов на хроматографической колонке соответствующего типа.

Кондуктометрическое детектирование разделенных анионов осуществляют с подавлением фоновой электропроводности элюента. Мешающее влияние органических веществ исключается соответствующей подготовкой проб к измерениям.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации определяемых анионов в продукте в диапазонах измерения и с погрешностями, приведенными в таблице 1 при вероятности $P=0,95$

Таблица 1 Диапазоны измерения массовой концентрации анионов в продукте и границы относительной погрешности результатов измерений

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Границы относительной погрешности измерений ($\pm\delta$ %) при $P=0,95$
Фторид	0,1÷ 1,0	25
	св. 1,0.	10
Хлорид	0,1÷ 1,0	25
	св.1,0	10
Нитрат	0,1÷ 1,0	20
	св. 1,0	15
Нитрит	0,1÷ 1,0.	25
	св. 1,0	10
Фосфат	0,1 ÷0,5.	15
	св. 0,5	10
Сульфат	0,1÷ 1,0.	25
	св.1,0	20

6. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1 Хроматограф ионный Стайер с кондуктометрическим детектором по ТУ 4215.003.18294344 и следующими метрологическими характеристиками:

-предел детектирования по хлорид-иону, г не более $5 \cdot 10^{-9}$;

-относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала, %:

-по площади пиков - не более 3;

-по высоте - не более 3;

-по времени удерживания – не более 0,6.

6.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, фосфатов с аттестованными значениями массовой концентрации $1,0 \text{ г/дм}^3$ и относительной погрешностью не более 1% (при $P=0,95$).

Например: ГСО ионов фторидов 6095-91;

ГСО ионов хлоридов- 6687-93;

ГСО ионов нитратов - 6696-93;

ГСО ионов нитритов - 5239-90;

ГСО ионов сульфатов - 6393-93;

ГСО ионов фосфатов- 7018-93.

Допускается применение других ГСО определяемых ионов с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с обязательным приложением А.

6.3 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности

6.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

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

6.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 2 класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 25 см^3 ; 50 см^3 ; 100 см^3 ; 500 см^3 ; 1000 см^3 ; цилиндры вместимостью 10 см^3 ; 25 см^3 ; 50 см^3 ; пробирки мерные вместимостью 10 см^3 ; 15 см^3 ; 20 см^3

6.7 Шприц медицинский, вместимостью 2 см^3

6.8 Центрифуга, число оборотов в мин не менее 8000

6.9 Колонки разделительные: "AQUILINE IC A" (4,6 x 150 мм) или "AQUILINE IC A" (4,6 x 250 мм) или "AQUILINE IC A" (2,1 x 150 мм).

6.10 Колонка защитная "AQUILINE IC A" (3 x 8 мм).

- 6.11 Подавительная катионообменная колонка 250 x 4,6 мм, заполненная анионообменником большой емкости (типа DOWEX^R 50).
- 6.12 Натрий фтористый, ГОСТ 4463-76, х.ч.
- 6.13 Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77, х.ч.
- 6.14 Калий азотнокислый, ГОСТ 4142-77, х.ч.
- 6.15 Натрий сульфат 10-водный, ГОСТ 4197-74, х.ч.
- 6.16 Калий фосфорнокислый, однозамещенный 4198-75, ГОСТ, х.ч.
- 6.17 Натрий сернокислый, ГОСТ 4171-66, х.ч.
- 6.18 Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201-79, х.ч.
- 6.19 Натрий углекислый, ГОСТ 83-79, х.ч.
- 6.20 Кислота серная, ГОСТ 4204-77, х.ч.
- 6.21 Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.
- 6.22 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-72, высший сорт.

7 ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

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

7.1 Приготовление растворов

7.1.1 Приготовление раствора натрия углекислого концентрации $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,18$ моль/дм³ (раствор 1): навеску 19,078 г безводного карбоната натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор доводят до метки и перемешивают.

7.1.2 Приготовление раствора натрия углекислого кислого (бикарбоната натрия) концентрации $c(\text{NaHCO}_3) = 0,17$ моль/дм³ (Раствор 2): навеску 14,282 г безводного бикарбоната натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор доводят до метки и перемешивают.

Растворы 1 и 2 хранят в пластиковой посуде. Срок хранения растворов 1 месяц.

7.1.3 Приготовление элюента для хроматографического разделения - раствора концентрации углекислого натрия $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,8$ ммоль/дм³ и углекислого натрия кислого $c(\text{NaHCO}_3) = 1,7$ ммоль/дм³: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой вместимостью 10 см³ вносят последовательно по 10 см³ раствора 1, пригото-

ленного по 7.1.1, и раствора 2, приготовленного по 7.1.2 доводят объем до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Перед применением раствор элюента дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин. Раствор хранят в пластиковой посуде. Срок хранения растворов 1 неделя.

Примечание: В случае использования иных разделительных колонок элюент готовят в соответствии с паспортом колонок.

7.1.4 Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят из ГСО состава водных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, фосфатов в соответствии с обязательным приложением А.

7.1.5 Приготовление регенерирующего раствора для заполнения анионного мембранного подавителя

7.1.5.1 Приготовление концентрата регенерирующего раствора.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 25 см³ вносят 11 см³ концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и доводят содержимое до метки бидистиллированной водой.

7.1.5.2 Приготовление регенерирующего раствора.

100 см³ концентрата регенерирующего раствора переносят в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³ и доводят содержимое цилиндра бидистиллированной водой до объема 800 см³.

7.2 Подготовка хроматографа к работе

7.2.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации. Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на колонку.

Устанавливают последовательно колонки: защитную (предколонку), разделительную и подавительную*.

*Примечание. Допускается применять иную систему подавления фоновой электропроводности элюента, соответствующую данному виду хроматографического анализа.

7.2.2 Условия хроматографического разделения.

Разделение анионов выполняют на разделительной колонке "AQUILINE IC A" (4,6x150 мм) при скорости элюирования 1,5 см³/мин элюентом, приготовленным по 7.1.3. Объем петлевого дозатора 50 -100мкл.

Ориентировочные значения времени удерживания анионов для разделительной колонки "AQUILINE IC A"(4,6x150 мм) приведены в таблице 2

Таблица 2. Ориентировочные значения времени удерживания анионов

Разделяемые анионы	Время удерживания, мин
Фторид	2,0мин ±5с
Хлорид	3,2 мин ± 6с
Нитрит	3,9 мин ±8с
Нитрат	6,7 мин ± 14с
Фосфат	9,3 мин ±19с
Сульфат	12,0 мин ±25с

7.2.3 Контроль разрешающей способности разделительной колонки.

7.2.3.1 Разрешающую способность разделительной колонки, установленной в хроматограф, оценивают по значению показателя разрешения (R_s) пиков фторид-(1) и хлорид (2) - ионов в градуировочном растворе № 6, приготовленного в соответствии с обязательным приложением А.

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

В петлевой дозатор хроматографа, выведенного на рабочий режим в соответствии с руководством по эксплуатации, при помощи шприца, промытого 3-х кратным объемом градуировочного раствора № 6, вводят не менее 150 мкл (не менее трех объемов петлевого дозатора) градуировочного раствора № 6. Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

7.2.3.3 Разрешение (R_s) определяют по формуле:

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

где t'_{R} - приведенные времена удерживания анионов, мин:

фторид- (t'_{R1}) и хлорид- (t'_{R2}) иона,

W_2, W_1 - ширина пиков (при основании), мин соответствующих фторид- (W_1) и хлорид (W_2) - иону

7.2.3.4 Приведенное время удерживания каждого иона определяется как:

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

где t_R - абсолютное время удерживания соответствующего аниона, мин;

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

7.2.3.5 По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение R_s ($_{n,n+1}$) для установленной колонки.

Колонка считается удовлетворительной при значениях R_s ($_{n,n+1}$) > 1,5.

При расчете разрешения используют систему сбора и обработки хроматографической информации.

7.2.3.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки в процессе эксплуатации проводится не реже чем 1 раз в 2 недели.

7.2.4 Установление градуировочной характеристики

7.2.4.1 Градуировочная зависимость описывается уравнением:

$$y=K1X+K0 \quad (3)$$

Процедуры градуировки хроматографа с установленной разделительной колонкой выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением.

7.2.4.2 Градуировку детектора проводят в следующих условиях выполнения измерений.

температура окружающего воздуха, °С20....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.

7.2.4.3. Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам №№ 1-6. Измерения выполняют последовательно для каждого градуировочного раствора, начиная с раствора № 1.

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

Промывают шприц для ввода пробы в хроматограф 3-х кратным объемом рабочего градуировочного раствора № 1 (обязательное приложение А).

Промывают петлевой дозатор градуировочным раствором № 1 вводя шприцем 0,5-1,5 см³ раствора. Набирают градуировочный раствор № 1 в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа не менее трех объемов петлевого дозатора.

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД), при этом автоматически запускается программа сбора и обработки хроматографической информации. Анионы идентифицируют по абсолютным временам удерживания (таблица 2).

Операции по 7.2.4.4 повторяют для каждого градуировочного раствора №№ 2-6 (приложение А).

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

Проверку градуировочной характеристики по одному из градуировочных растворов №№ 2-5 выполняют перед началом работ. В случае обнаружения отклонения результатов измерения массовой концентрации ионов в градуировочных растворах более, чем на 15% и изменения времен удерживания более, чем на 3,5% для любого из анализируемых анионов проводят повторную градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор, консервацию и хранение проб проводят в соответствии с ГОСТ 5363 (водки), ГОСТ 5964 (спирт), ГОСТ Р 51144 (вина), ГОСТ 4828 (изделия ликеро-водочные).

При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

9 . ПОДГОТОВКА ПРОБ

9.1 Пробу продукта объемом 10 см³ пипеткой вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Примечание. При наличии взвешенных частиц или осадка продукт предварительно центрифугируют при 8000 об/мин в течение 15 мин или трижды фильтруют через фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

9.2 Полученную пробу шприцем вводят в петлевой дозатор и подвергают хроматографическому разделению по 10.1-10.4 не менее двух раз. По результатам измерений оценивают состав и максимальные концентрации анионов в продукте и принимают решение о необходимой степени разведения.

9.3 При содержании в пробе по 9.1 какого либо из измеряемых анионов выше 20,0 мг/дм³, пробу разбавляют до требуемого уровня массовой концентрации бидистиллированной водой.

При содержании в пробе какого либо из измеряемых анионов ниже нижнего предела диапазона измерений, регламентированного в табл.1, операцию разведения пробы по 9.1 исключают.

10 ПОРЯДОК ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Каждую пробу хроматографируют дважды. Анионы идентифицируют по временам удерживания в соответствии с градуировкой хроматографа по 6.2.4.

10.2 Шприц для ввода пробы промывают 3-х кратным объемом анализируемой пробы.

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

10.4 Пробу не менее трех объемов дозатора, подготовленную для хроматографического разделения, набирают в шприц, вводят в петлевой дозатор и поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

Хроматограммы каждой пробы обрабатываются в соответствии с руководством пользователя программно-аппаратного комплекса и могут быть выведены на дисплей и/или принтер

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет массовой концентрации анализируемых анионов в продукте \bar{X}_{cp} выполняет система сбора и обработки данных хроматографа.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение (\bar{X}_{cp} , мг/дм³), из результатов двух параллельных определений, расхождение которых не превышает значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 Значения нормативов оперативного контроля

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		Сходимость, $d_{отн}$	Воспроизводимость, $D_{отн}$
Фторид	0,1÷ 1,0	14	30
	св. 1,0.	12	13
Хлорид	0,1÷ 1,0	15	30
	св.1,0	12	13
Нитрат	0,1÷ 1,0	15	24
	св. 1,0	12	20
Нитрит	0,1÷ 1,0.	15	30
	св. 1,0	12	13

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		Сходимость, d _{отн}	Воспроизводимость, D _{отн}
Фосфат	0,1 ±0,5.	15	18
	св. 0,5	12	13
Сульфат	0,1 ÷ 1,0.	15	30
	св.1,0	12	24

Результаты измерений массовой концентрации анализируемых анионов в продукте представляют в виде:

$$(\bar{X}_{\text{ср}} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3,$$

где: Δ - граница абсолютной погрешности измерений, мг/дм³;

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \delta \times \bar{X}_{\text{ср}} / 100, (4)$$

где δ - относительная погрешность измерений массовой концентрации анионов, (таблица 1).

13. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль показателей точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно обязательному приложению Б.

14. 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 нормативную документацию на хроматограф.

15. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ АНИОНОВ

1. Приготовление основных градуировочных растворов

1.1 Приготовление основного градуировочного раствора смеси анионов (I) концентрации каждого 100мг/дм^3 проводят в соответствии с инструкцией по применению ГСО из стандартных образцов состава растворов анионов с массовой концентрацией 1 мг/см^3 : фторидов ГСО 6095-91, хлоридов- ГСО 6687-93, нитратов -ГСО 6696-93, сульфатов -ГСО 6393-93, фосфатов-ГСО 7018-93.

В мерную колбу, вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят по 5 см^3 раствора ГСО фторидов, хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов основного градуировочного раствора:

фторид	100	мг/дм^3
хлорид	100	мг/дм^3
нитрат	100	мг/дм^3
фосфат	100	мг/дм^3
сульфат	100	мг/дм^3

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2 %.

Раствор смеси ионов хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения - 1 месяц.

1.2. Приготовление основного градуировочного раствора нитритов (II) концентрации 100мг/дм^3 . В мерную колбу, вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят 5 см^3 раствора ГСО нитритов с массовой концентрацией 1 мг/см^3 и содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора - 1 неделя. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2 %.

2 Приготовление градуировочных растворов №№ 1-6 с концентрацией анионов, мг/дм^3 : 0,1(№1); 0,5(№2); 1,0(№3); 5,0 (№4); 10,0(№5); 20,0(№6).

2.1 Приготовление градуировочного раствора N 6 концентрации анионов $20,0\text{ мг/дм}^3$. Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 20 см^3 каждого пипеткой, вместимостью 20 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят со-

держимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в растворе N 6:

фторид	20	мг/дм ³
хлорид	20	мг/дм ³
нитрат	20	мг/дм ³
нитрит	20	мг/дм ³
фосфат	20	мг/дм ³
сульфат	20	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,2 %.

2.2 Приготовление градуировочного раствора N 5 концентрации анионов 10,0 мг/дм³. Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 10 см³ каждого пипеткой, вместимостью 10 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в растворе N 5:

фторид	10	мг/дм ³
хлорид	10	мг/дм ³
нитрат	10	мг/дм ³
нитрит	10	мг/дм ³
фосфат	10	мг/дм ³
сульфат	10	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,4 %.

2.3 Приготовление градуировочного раствора N 4 концентрации анионов 5,0 мг/дм³. Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 5 см³ каждого пипеткой, вместимостью 5 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в растворе N 3:

фторид	5	мг/дм ³
хлорид	5	мг/дм ³
нитрат	5	мг/дм ³
нитрит	5	мг/дм ³
фосфат	5	мг/дм ³

сульфат 5 мг/дм³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,6 %.

2.4 Приготовление градуировочного раствора N 3 концентрации анионов 1,0 мг/дм³. Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 1,0 см³ каждого пипеткой, вместимостью 1 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в растворе N 3:

фторид	1,0	мг/дм ³
хлорид	1,0	мг/дм ³
нитрат	1,0	мг/дм ³
нитрит	1,0	мг/дм ³
фосфат	1,0	мг/дм ³
сульфат	1,0	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,8 %.

2.5 Приготовление градуировочного раствора N 2 концентрации анионов 0,5 мг/дм³. 25 см³ градуировочного раствора №3 пипеткой вместимостью 25 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в N 2:

фторид	0,5	мг/дм ³
хлорид	0,5	мг/дм ³
нитрат	0,5	мг/дм ³
нитрит	0,5	мг/дм ³
фосфат	0,5	мг/дм ³
сульфат	0,5	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 3 %.

2.6 Приготовление градуировочного раствора N 1 концентрации анионов 0,1 мг/дм³. 5 см³ градуировочного раствора № 3 пипеткой вместимостью 5 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация анионов в растворе N 1.

фторид	0,1	мг/дм ³
хлорид	0,1	мг/дм ³

нитрат	0,1	мг/дм ³
нитрит	0,1	мг/дм ³
фосфат	0,1	мг/дм ³
сульфат	0,1	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 3,2 %.

2.7 Градуировочные растворы смеси ионов хранят в полиэтиленовых емкостях и используют в день приготовления.

3. Приготовление аттестованных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов и фосфатов в отсутствие ГСО согласно ГОСТ 4212

Аттестованные растворы ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов готовят по ГОСТ 4212-76 растворением навесок соответствующих солей в мерных колбах с доведением объемов до меток бидистиллированной водой.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Обязательное)

КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Б.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 3).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 d \cdot \bar{X},$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.2 Контроль воспроизводимости

Б.2.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы продукции. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т.д). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений (\bar{X}_1 и \bar{X}_2), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D (таблица 3).

$$D = 0,01 \times D_{\text{отн}} \times \bar{X}$$

\bar{X} - среднее арифметическое значение результатов измерения \bar{X}_1 и \bar{X}_2 .

Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 D \times \bar{X}$, где X_1 и X_2 среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже 1 раза в месяц для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но разных условиях, и не реже 1 раз в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

Б.3 Контроль погрешности результатов измерений

Б.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

Б.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются Государственные стандартные образцы состава ионов элементов либо комплект ГСО 7818-2000 (4 образца) состава спирта этилового и водки.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля - X и аттестованным значением массовой концентрации - C , с нормативом оперативного контроля точности - K .

При $P=0,95$ $K=\Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |X - C| \leq K,$$

где $K=\Delta = 0,01 \times \delta \times X$.

Значения δ приведены в таблице 3.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

Б.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

Б.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой - X' , в пробе продукции без добавки - X и значения добавки - C , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

Б.3.2.2 Образцами для контроля являются реальные пробы продукции. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:
при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90)

$$K_{д} = 0,84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2} , \text{ мг/дм}^3$$

при проведении внешнего контроля (P=0,95)

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2} , \text{ мг/дм}^3$$

где $\Delta \bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \times \delta_x \times \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \times \delta_x' \times X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения δ_x (δ_x') приведены в табл. 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если :

$$K_k = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_{д}$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.