

«НПКФ АКВИЛОН»

ФР.1.31.2002.00601

**Методика выполнения измерений
массовой концентрации органических кислот
в напитках методом высокоэффективной жидкостной
хроматографии**

Москва

1 Методика выполнения измерений массовой концентрации органических кислот в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" и Коломенским Центром стандартизации и метрологии.

2. МВИ аттестована Государственным унитарным предприятием Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации: №. 9-02

3. Регламентированный в МВИ метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения содержания органических кислот в напитках может применяться в испытательных лабораториях государственных органов контроля при идентификации и контроле качества, производственно-технологических лабораториях предприятий пиво-безалкогольной и винодельческой промышленности, 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 органических кислот в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает метод определения массовой концентрации органических кислот (щавелевой, уксусной, лимонной, винной, яблочной, суммы молочной и янтарной) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Методика распространяется на вина виноградные, оригинальные и плодовые, напитки винные, соки и сокосодержащие напитки, виноматериалы виноградные и плодовые, сусла. Диапазоны измерений массовой концентрации органических кислот 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 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 199-78	Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия.
ГОСТ 490-79	Кислота молочная пищевая. Технические условия.
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 3652-69	Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия.
ГОСТ 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 5583-88	Кислота щавелевая. Технические условия
ГОСТ 5817-77	Кислота винная. Технические условия.
ГОСТ 6341-75	Кислота янтарная. Технические условия
ГОСТ 6687.0-86	Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб.
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. 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 51144-98	Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

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

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на хроматографическом разделении органических (карбоновых) кислот: щавелевой, лимонной, винной, яблочной, уксусной, суммы молочной и янтарной кислот, содержащихся в пробе продукта и последующем их спектрофотометрическим детектировании в УФ-области.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации определяемых кислот в продукте в диапазонах массовой концентрации и с погрешностями измерений, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерения массовой концентрации органических кислот в продукте и границы относительной погрешности результатов измерений

Анализируемая кислота	Диапазон измерения массовой концентрации, г/дм ³	Границы относительной погрешности измерений ($\pm\delta$ %) при P=0,95
Щавелевая	0,05 - 0,5	20
Лимонная	0,1 – 4,0	16
Винная	0,5 - 3,0	16
Янтарная и молочная (сумма)	0,5 – 5,0	20
Яблочная	0,1 – 5,0	20
Уксусная	0,1 – 3,0	20

6. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1. Хроматограф жидкостный Стайер со спектрофотометрическим детектором (моделей UVV-104; LCD 2083.1; LCD2084.1; 2084.1) по ТУ 4321.003.18294344 и следующими метрологическими характеристиками:

-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 %;

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

6.3 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

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

6.5 Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 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

6.6 Шприц медицинский, вместимостью 2 см³

6.7 Колонка хроматографическая разделительная Rezex ROA, 8μ, 300x7,8 мм (Phenomenex, США)

6.8. Колонка защитная (предколонка) "Carbo-H⁺" (4 x 3.0 мм) (Phenomenex, США)

6.9. Микрошприц дозирующий для ВЭЖХ (типа Hamilton)

6.10. Установка для вакуумной фильтрации

6.11. Фильтры фторопластовые с диаметром пор 0,45 мкм

6.12 Колонка для твердофазной экстракции Strata C 18-T (Phenomenex, США)

6.13. Кислота щавелевая 2-водная по ГОСТ 5583-88, х.ч.

6.14. Кислота лимонная 1-водная по ГОСТ 3652-69, х.ч.

6.15. Кислота винная по ГОСТ 5817-77, х.ч.

6.16. Кислота яблочная по ТУ 6-09-4058-75, ч.

6.17. Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199-78, х.ч.

6.18. Кислота янтарная по ГОСТ 6341-75, х.ч.

6.19. Кислота молочная по ГОСТ 490-79, х.ч.

6.20 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-72, высший сорт.

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

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 элюента (раствора серной кислоты концентрации $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ N}$) для хроматографического разделения органических кислот.

Сначала готовят раствор серной кислоты концентрации $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ N}$ (1): ампулу стандарт-титра 0,1 N серной кислоты вскрывают, количественно переносят в

мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Затем 50 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ N}$ пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Перед применением раствор фильтруют через фторопластовый фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

7.1.2. Приготовление аттестованного раствора смеси органических кислот с массовой концентрацией: щавелевой кислоты - 0,60 г/дм³, лимонной кислоты – 8,0 г/дм³, винной кислоты - 6,0 г/дм³, яблочной - 10,0 г/дм³, молочной – 5,0 г/дм³, янтарной- 5,0 г/дм³, уксусной – 6,0 г/дм³.

Навески органических кислот массой: щавелевой кислоты 0,0845 г; лимонной кислоты 0,8791 г; винной кислоты 0,60 г; яблочной кислоты 1,0 г; молочной кислоты 0,50 г; янтарной кислоты 0,50 г и навеску натрия уксуснокислого массой 1,363 г взвешивают на аналитических, результат записывают с точностью до 0,0001 г.

Навески помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в бидистиллированной воде и доводят до метки. Раствор хранят в склянках из боросиликатного стекла. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных выше кислот в растворе не более 1,6 %.

Срок годности хранения раствора не более трех месяцев.

7.1.3 Приготовление градуировочного раствора № 1.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 25 см³ аттестованного раствора органических кислот, приготовленного по 7.1.2, доводят объем до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных выше кислот в градуировочном растворе не более 1,8 %. Раствор хранят в склянках из боросиликатного стекла. Срок хранения раствора одна неделя.

Массовая концентрация органических кислот в градуировочном растворе № 1:

щавелевая кислота	-0,30 г/дм ³ ,
лимонная кислота	-4,0 г/дм ³ ,
винная кислота	-3,0 г/дм ³ ,
яблочная кислота	-5,0 г/дм ³ ,
молочная кислота	-2,5 г/дм ³ ,
янтарная кислота	-2,5 г/дм ³ ,

уксусная кислота -3,0 г/дм³.

7.1.4 Приготовление градуировочного раствора № 2.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 25 см³ основного градуировочного раствора, приготовленного по 7.1.3, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных выше кислот в градуировочном растворе 2 не более 2,2%. Раствор хранят в склянках из боросиликатного стекла. Срок хранения одна неделя.

Массовая концентрация органических кислот в градуировочном растворе № 2.

щавелевой кислоты - 0,15 г/дм³,

лимонной кислоты - 2,0 г/дм³,

винной кислоты - 1,5 г/дм³,

яблочной кислоты - 2,5 г/дм³,

молочной кислоты - 1,75 г/дм³,

янтарной кислоты - 1,75 г/дм³,

уксусной кислоты - 1,5 г/дм³.

7.1.5 Приготовление градуировочного раствора № 3.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 10 см³ основного градуировочного раствора, приготовленного по 7.1.2, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных выше кислот в градуировочном растворе 3 не более 2,5 %. Раствор хранят в склянках из боросиликатного стекла. Срок хранения одна неделя.

Массовая концентрация органических кислот в градуировочном растворе № 3.

щавелевой кислоты -0,06 г/дм³,

лимонной кислоты -0,80 г/дм³,

винной кислоты - 0,80 г/дм³,

яблочной кислоты -1,0 г/дм³,

молочной кислоты -0,50 г/дм³,

янтарной кислоты -0,50 г/дм³,

уксусной кислоты -0,60 г/дм³.

7.2. Подготовка хроматографа к работе

7.2.1. Установку, включение и подготовку хроматографа к работе выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Разделительную колонку под-

готовавливают к работе в соответствии с паспортом на нее. Колонки: защитную (предколонку) и разделительную устанавливают последовательно.

7.2.2 Условия хроматографического разделения

Для разделения определяемых органических кислот на колонке применяют элюент, приготовленный по п.7.1.1; скорость элюирования 0,5 см³/мин.

Объем петлевого дозатора 20 мкл.

7.3 Ориентировочные значения времени удерживания определяемых кислот, приведены в таблице 2. Типовая хроматограмма разделения органических кислот в пробе вина представлена в приложении А.

Таблица 2

Наименование кислоты	Время удерживания, мин
Щавелевая	8,9 ± 0,5
Лимонная	11,2 ± 0,4
Винная	11,8 ± 0,2
Яблочная	13,1 ± 0,5
Янтарная + молочная (сумма)	16,4 ± 0,5
Уксусная	19,5 ± 0,5

7.4. Контроль разрешающей способности разделительной колонки

Разрешающую способность разделительной колонки, установленной в хроматограф, оценивают по значению показателя разрешения (Rs) лимонной и винной кислот.

В петлевой дозатор хроматографа, подготовленного к работе по 7.2.1, вводят при помощи шприца, промытого 3-х кратным объемом градуировочного раствора № 1, не менее 50 мкл градуировочного раствора № 1 и выполняют операции по 9.3-9.4.

Значение (Rs) определяют по формуле:

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

где t'_{R} - приведенное время удерживания компонента, мин:

лимонной кислоты - t'_{R1} ; винной кислоты - t'_{R2} ;

W - ширина пиков (при основании), соответствующих лимонной W1 и винной W2 кислотам, мин.

Приведенное время удерживания соответствующей кислоты определяется как:

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

где t_R - абсолютное время удерживания кислоты, мин;

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

По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение $R_{s(n,n+1)}$.

Качество колонки считают удовлетворительным при значениях $R_{s(n,n+1)} > 1,5$.

Контроль качества разделительной колонки в процессе эксплуатации проводится не реже чем 1 раз в 2 недели.

7.5. Установление градуировочной характеристики

7.5.1. Процедуры градуировки хроматографа с установленной разделительной колонкой выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением. Градуировочная зависимость описывается уравнением:

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

7.5.2. Градуировку детектора проводят в следующих условиях выполнения измерений.

температура окружающего воздуха, °C20....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.

7.5.3. Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам №№ 1-3.

Измерения выполняют последовательно для каждого раствора, начиная с градуировочного раствора № 3.

Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

Промывают шприц для ввода пробы и петлевой дозатор хроматографа градуировочным раствором.

Затем в петлю дозатора шприцем вводят градуировочный раствор объемом не менее утроенной вместимости дозатора.

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

Программно-аппаратный комплекс сбора и обработки хроматографической информации и данных запускается автоматически.

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

Проверку градуировочной характеристики по градуировочному раствору № 2 выполняют перед началом работ в день выполнения измерений. В случае обнаружения отклонения результатов измерения массовой концентрации определяемых кислот в градуировочных растворах более, чем на 15% и изменения времен удерживания более, чем на 3,5% для любой из анализируемых кислот проводят повторную градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб выполняют: по ГОСТ 6687.0 (продукция безалкогольной промышленности), по ГОСТ Р 26313 и ГОСТ 26661 (соки фруктовые); по ГОСТ Р 51144-98 (вина).

9. ПОДГОТОВКА ПРОБ

9. 1. Пробу продукта перед хроматографическим разделением подвергают предварительной подготовке.

Пробу продукта, объемом 50 см³ разбавляют бидистиллированной водой в 2 раза и фильтруют через пористый фильтр 0,45 мкм.

9.2 Колонку для твердофазной экстракции С 18-Т (Phenomenex, США) подсоединяют к вакуумной линии и промывают последовательно 2 см³ этилового спирта и 4 см³ воды, не допуская осушения ее рабочей поверхности.

9.3 Пробу, подготовленную по 9.1, объемом 10 см³ пропускают через колонку при скорости фильтрования 1-2 капли в секунду. Первые порции фильтрата, объемом 3 –5 см³ удаляют. Для хроматографического разделения используют последующую порцию фильтрата объемом около 5 см³.

При содержании в пробе какой либо из измеряемых кислот ниже нижнего предела диапазона измерений, регламентированного в табл.1, операцию подготовки пробы по п. 9.1 исключают.

10. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф промывают 3-х кратным объемом пробы, подготовленной по 8.3.

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

10.3 Пробу, подготовленную для анализа, набирают в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа.

10.4 Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД). Программа сбора и обработки хроматографической информации запускается автоматически, хроматограммы могут быть выведены на дисплей и/или принтер.

10.5 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет массовой концентрации определяемой кислоты в продукте $\bar{X}_{\text{ср}}$ выполняет система сбора и обработки данных хроматографа.

10.6 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Таблица 3 Значения нормативов оперативного контроля измерения массовой концентрации органических кислот

Наименование кислоты	Диапазон массовой концентрации, г/дм ³	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
		сходимость, d (n=2)	воспроизводимость, D (m=2)
Щавелевая	0,05 - 0,5	22	28
Лимонная	0,1 – 4,0	17	22
Винная	0,5 - 3,0	17	22
Янтарная и молочная (сумма)	0,5 – 5,0	22	28
Яблочная	0,1 – 5,0	22	28
Уксусная	0,1 – 3,0	22	28

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

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

где: Δ - граница абсолютной погрешности измерений, г/дм³

Значение Δ рассчитывают по формуле:

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

где δ - относительная погрешность измерений массовой концентрации анализируемой кислоты по таблице 1.

10.8 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

11. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

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.

11. 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

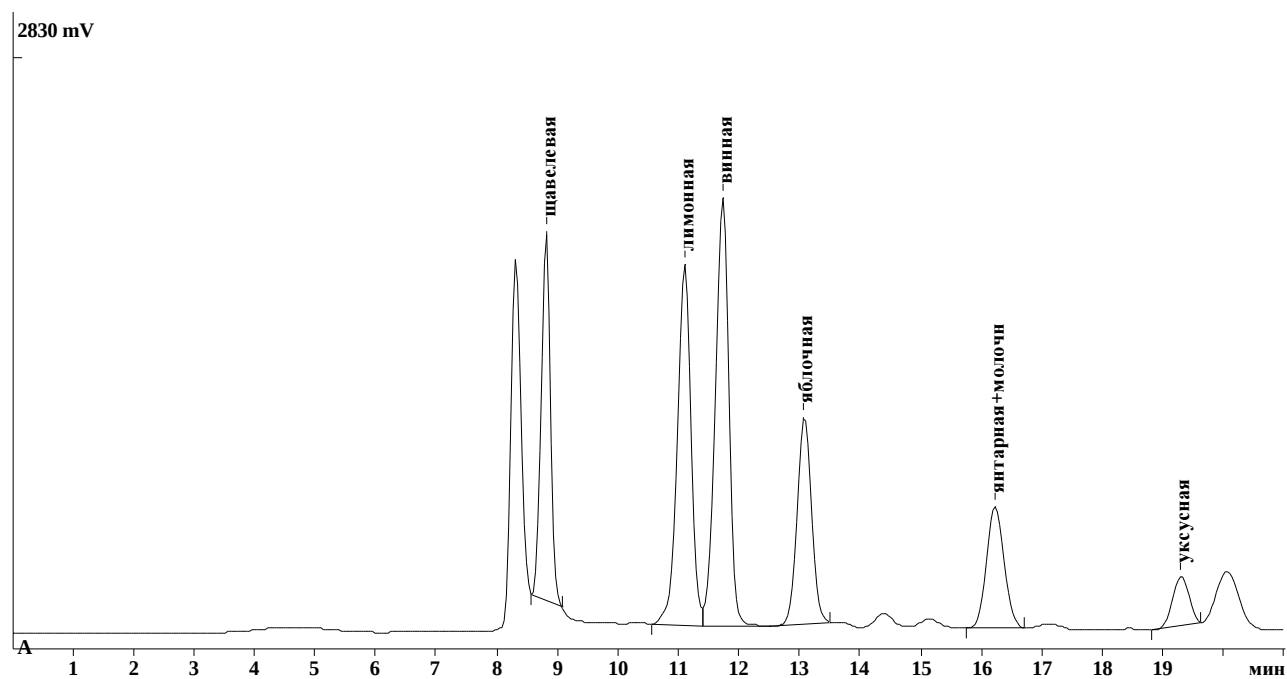


Рисунок 1. Хроматограмма пробы белого вина

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

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

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 пробы продукции. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание кислот в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных единиц средств измерений, колонок, 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).

Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 | \leq 0,01 D * \bar{\bar{X}},$$

где X_1 и X_2 средние арифметические значения результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но разных условиях,

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

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 резуль-

татов измерений, полученных одной лабораторией, но в 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 аттестованные растворы органических кислот.

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 ($P=0,90$)

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

при проведении внешнего контроля ($P=0,95$)

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

где $\Delta \bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм^3) - 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 ($\delta_{x'}$) 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 :

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

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 проведение оперативного контроля погрешности обязательно.