

# ФР.1.31.2002.00588

## Методика выполнения измерений массовой концентрации общей сернистой кислоты в вине и виноматериалах методом инверсионной вольтамперометрии

### 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения массовой концентрации общей сернистой кислоты в вине и виноматериалах методом инверсионной вольтамперометрии

Диапазон измерения массовой концентрации общей сернистой кислоты от 5,0 до 500,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Настоящая методика может использоваться для целей сертификации продукции.

### 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации общей сернистой кислоты в винах, виноматериалах, коньяках и коньячных спиртах с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Таблица 1

| Определяемое соединение | Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм <sup>3</sup> | Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$ |
|-------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Общая сернистая кислота | от 5,0 до 50,0 вкл.                                  | 27                                               |
|                         | св. 50 до 500,0 вкл                                  | 18                                               |

### 3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на переводе свободной и связанной сернистой кислоты, содержащейся в пробе в сульфит калия, осаждении его на поверхности рабочего (углеситалового) электрода, последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы.

Значения массовой концентрации общей сернистой кислоты в анализируемых пробах определяют методом добавок: сравнением величин аналитических сигналов, полученных для растворов проб и тех же растворов проб с известными добавками стандартных растворов определяемого компонента.

### 4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

#### 4.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический АКВ по по ТУ 4215-001-18294344 со следующими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм<sup>3</sup> - не более  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  
СКО случайной составляющей погрешности

измерений, %

- не более 5.

4.1.2 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104.

4.1.3 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.

4.1.4 Пипетки мерные вместимостью: 1 см<sup>3</sup>; 2 см<sup>3</sup>; 5 см<sup>3</sup>; 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227.

4.1.5 Дозаторы пипеточные ДП-1-10 см<sup>3</sup>, ДП-1-20 см<sup>3</sup> с дискретностью установки доз 1,0 или

2,0 мкл по ТУ 64-16-78..

4.1.6 Колбы мерные наливные вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

4.1.7 Цилиндры мерные вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

4.1.8 Пробирки мерные, вместимостью 15 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

Допускается использование иных средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в п. 4.1.

#### **4.2 Вспомогательное оборудование**

4.2.1 Шкаф сушильный общелабораторный ТУ 50-239.

4.2.2 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150, ТУ 25-1173, 103-84.

4.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

4.2.4 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ 14/8, ГОСТ 25336.

4.2.5 Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.

#### **4.3 Реактивы**

4.3.1 Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

4.3.2 Ртуть азотнокислая двухводная по ГОСТ 4520, чда.

4.3.3 Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61, хч.

4.3.4 Натрия ацетат трехводный по ГОСТ 199-78, ч.

4.3.5 Натрия сульфит безводный по ГОСТ 195, чда.

4.3.6 Калия гидроксид по ГОСТ 4328, хч.

4.3.7 Калий хлористый по ТУ 6-09-3678-74, ос.ч. 5-4 или ОСТ 6-09-113-86, ос.ч. 23-3.

4.3.8 Кислота азотная, ГОСТ 11125, осч

4.3.9 Спирт этиловый ректификованный ГОСТ 18300.

4.3.10 Бумага индикаторная универсальная рН 1-14.

4.3.11 "Хромовая смесь" для мытья лабораторной посуды.

#### **4.4 Материалы**

4.4.1 Фильтры обеззоленные (синяя лента).

Допускается использование вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с характеристиками не хуже указанных в п.4.4.

## **5 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ**

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм установленных ГОСТ 12.1.005.

5.3 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.2.007. Запрещается включать в сеть приборы и работать на них без заземления.

5.4 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

5.5 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.6 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

## **6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

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 инструкцию по эксплуатации прибора и уложившийся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

## 7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

7.1. При подготовке к выполнению измерений и выполнении измерений соблюдают следующие условия:

|                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| -Температура окружающего воздуха, °С | 25±5                            |
| -Атмосферное давление, кПа           | 86-101<br>( 760 ± 30 мм рт.ст.) |
| -Относительная влажность воздуха, %  | 65 ± 15                         |
| -Частота питающей сети, Гц           | 50 ± 0,5                        |
| -Напряжение питания в сети В         | 220 ± 10                        |

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть выполнены следующие работы: подготовка посуды, приготовление реактивов, настройка прибора.

### 8.1 Подготовка посуды к выполнению измерений.

Новую и загрязненную стеклянную посуду для анализа промыть в растворе "хромовой смеси"(4.3.11), затем многократно сполоснуть водопроводной водой, тщательно промыть дистиллированной водой и трижды ополоснуть бидистиллированной водой.

### 8.2 Приготовление растворов.

**8.2.1 Основной раствор (АС) сульфита натрия с концентрацией общей сернистой кислоты 10 г/дм<sup>3</sup>** готовят согласно МИ 2334. Навеску 1,537г безводного сульфита натрия (п. 4.3.5) перенести в мерную колбу, вместимостью 100см<sup>3</sup> растворить в 80см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и довести раствор до объема 100 см<sup>3</sup>.

**8.2.2 Раствор ацетатного буфера, рН =4.6.** Навеску 136,0 г ацетата натрия (п. 4.3.4) перенести в мерную колбу вместимостью 1000см<sup>3</sup> и растворить в 800 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, к раствору добавить 57,5 см<sup>3</sup> уксусной кислоты (п. 4.3.3), перемешать и довести до метки бидистиллированной водой.

**8.2.3 Раствор гидроксида калия концентрации 2 М.** Навеску 112,0 г гидроксида калия (п.4.3.6) поместить в фарфоровый стакан и растворить в 200 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Полученный раствор охладить и количественно перенести в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы охладить до комнатной температуры и довести до метки бидистиллированной водой.

**8.2.4 Раствор азотной кислоты концентрации 0,1М.** В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> пипеткой внести 7,6см<sup>3</sup> азотной кислоты (п.4.3.10) и довести до метки бидистиллированной водой.

**8.2.4 Раствор ртути (II) азотнокислой концентрации 0,1М.** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> перенести навеску 3,43 г ртути азотнокислой (п.4.3.2.) и растворить ее в 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты концентрации 0,1 М ( 8.2.4). Содержимое колбы довести до метки бидистиллированной водой.

### 8.3 Установка, включение и подготовка прибора к выполнению измерений

8.3.1 Установить прибор в соответствии с руководством по эксплуатации

8.3.2 Параметры работы прибора установить согласно таблице 2.

8.3.3 Заполнить хлорсеребряный электрод сравнения насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы.

8.3.4 Установить электрохимическую ячейку в соответствии с описанием на нее.

8.3.5 Перед выполнением серии анализов необходимо провести подготовку прибора и рабочего электрода к выполнению измерений для чего выполняются измерения в 4-5 растворах АС с аттестованными значениями массовой концентрации общей сернистой кислоты (8.2.1.) в предполагаемом диапазоне измерений. Отклонение измеренных значений массовой концентрации в растворах АС не должно превышать характеристики погрешности измерений.

Таблица 2

Параметры прибора при регистрации вольтамперограмм

| Наименование параметров                                                    | Режим                             |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Ячейка                                                                     | 3-х электродная                   |
| Вид полярографии                                                           | Переменно-токовая<br>инверсионная |
| Потенциал накопления, В                                                    | +0,27                             |
| Амплитуда развертки, В                                                     | 1,0                               |
| Время накопления, сек<br>(в зависимости от содержания иона)                | 60                                |
| Потенциал аналитического пика<br>растворения, В (ориентировочное значение) | 0,15 ± 0,05                       |
| Амплитуда переменного напряжения, мВ                                       | +50                               |
| Скорость линейной развертки<br>потенциала, мВ/сек                          | 50                                |
| * Диапазон тока<br>(в зависимости от концентрации)                         | 1 x 100                           |
| Потенциал электрохимической очистки<br>рабочего электрода                  | - 1,27                            |
| Время электрохимической очистки<br>электрода, сек.                         | 60                                |
| Направление развертки                                                      | отрицательное                     |

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб продукции проводится в соответствии с ГОСТ 14137 “Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Правила приемки и методы отбора проб”, ТУ и другой нормативной документацией на продукцию.

9.1.2. При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

### 9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1 При проведении анализов одновременно готовят две параллельных пробы. Пробу продукции для анализа объемом 0,5-2,0 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой **немедленно после вскрытия бутылки**.

9.2.2 Проба (9.2.1) помещается в мерную пробирку (4.1.8), в которую предварительно внесено такое же количество раствора гидроксида калия (8.2. 3), при этом **проба обязательно вводится внутрь раствора гидроксида калия** (конец пипетки с пробой должен быть погружен в раствор щелочи).

9.2.3 Раствор пробы для выполнения измерений: содержимое пробирки (п.9.2.2) довести раствором ацетатного буфера (8.2.2) до объема 15 см<sup>3</sup>.

**Измерения должны быть выполнены немедленно после подготовки пробы.**

9.2.4 Раствор контрольного “холостого” опыта подготовить к выполнению измерений в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.3, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

### 9.3 Выполнение измерений

Выполнение измерений массовой концентрации общей сернистой кислоты в подготовленных пробах продукции в общем случае включает:

Таблица 3

| п<br>.МВИ   | Наименование основной операции<br>выполнения измерений                                                               | Раствор пробы,<br>подготовленной<br>для измерения (№№ п.п.<br>МВИ)  |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 9<br>.3.1   | регистрация вольтамперограмм раствора<br>“холостого” опыта                                                           | 9.2.4                                                               |
| 9<br>.3.2   | регистрация вольтамперограмм<br>растворов проб                                                                       | 9.2.3                                                               |
| 9<br>.3.3   | регистрация вольтамперограмм<br>растворов проб с добавками растворов<br>АС                                           | 9.2.3<br>с добавками раствора по<br>п. 8.2.1                        |
| 9<br>.3.1   | регистрация вольтамперограмм раствора<br>“холостого” опыта<br>(при, установленных при выполнении серии<br>измерений) | 9.2.4                                                               |
| 9<br>.3.3.4 | очистка рабочего электрода                                                                                           | после измерений каждой<br>пробы обязательна механическая<br>очистка |

**Серия измерений пробы: (проба -проба со всеми добавками-холостой опыт) выполняется при одних установленных рабочих параметрах прибора**

### **9.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора “холостого” опыта**

9.3.1.1 В электролизер ячейки поместить 15 см<sup>3</sup> раствора “холостого” опыта (9.2.4), добавить при помощи пипетт-дозатора 60 мкл раствора ртути азотнокислой концентрации 0,1 М (8.2.4).

9.3.1.2 Установить и закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.1.3 Установить потенциал электрохимической очистки рабочего электрода (-1,27 В) и произвести электрохимическую очистку рабочего электрода в течение 60 секунд. (табл.2) не регистрируя вольтамперограммы. Выключить ячейку.

9.3.1.4 Установить потенциал накопления при измерении (+ 0,27 В. Включить ячейку, провести регистрацию вольтамперограммы и выключить ячейку.

Ориентировочное значение потенциала аналитического пика растворения сульфита калия

**(+ 0,15 ± 0,05 В).**

9.3.1.5 Установить потенциал очистки электрода (-1,27 В). Включить ячейку, провести электрохимическую очистку электрода в течение 60 сек, выключить ячейку.

**Электрохимическая очистка электрода обязательна после записи каждой вольтамперограммы**

9.3.1.6 Регистрацию вольтамперограмм раствора «холостого опыта» производят перед каждой серией измерений и при смене реактивов.

Повторная регистрация вольтамперограммы раствора “холостого опыта” должна быть обязательно выполнена после серии измерений рабочих проб при рабочих параметрах прибора, установленных в процессе работы.

9.3.1.7 Данные всех выполненных измерений растворов проб “холостого” опыта при работе на анализаторе записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и руководством пользователя программным обеспечением.

### **9.3.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы**

9.3.2.1 Измерения выполняются в двух пробах. В электролизер ячейки поместить 15 см<sup>3</sup> раствора подготовленной пробы (9.2.3), добавить 60 мкл раствора ртути азотнокислой концентрации

0,1 М (8.2.4).

9.3.2.2 Установить и закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.2.3 Регистрация вольтамперограмм рабочих растворов проб производится в соответствии с операциями п.п.9.3.1.3-9.3.1.5 при параметрах прибора, установленных в соответствии с табл. 2 .

Время накопления устанавливаются постоянными для всей серии анализов таким образом, чтобы высота аналитического пика была не менее 50-70 мм.

9.3.2.4 Электрохимическая очистка электрода (по п.9.3.1.5) после регистрации вольтамперограммы анализируемой пробы обязательна и время очистки не менее 60 сек.

9.3.2.5 Данные всех выполненных измерений растворов проб регистрируются в соответствии

с п. 9.3.1.7.

### **9.3.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками**

9.3.3.1 В ячейку с внесенной пробой после регистрации вольтамперограммы и очистки электрода ( п. 9.3.2.1-9.3.2.4) дозатором пипеточным (п.4.1.7) внести добавку раствора АС сульфита натрия (8.2.1).

9.3.3.2 Объем добавки раствора АС сульфита натрия не должен превышать 10% объема пробы а ячейке (ориентировочно объем добавки составляет 20-40 мкл). Объем раствора АС добавки устанавливаются экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика при регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавкой увеличилась в 1,5 - 2 раза при значениях параметров прибора, установленных при измерении раствора пробы.

Регистрацию вольтамперограммы пробы с добавками и обязательную очистку электрода проводить по п.п. 9.3.2.2-9.3.2.4 при параметрах прибора, установленных в п. 9.3.2.3.

9.3.3.4 Очистка рабочего электрода выполняется **после измерений каждой пробы**; поверхность электрода очищают сухой фильтровальной бумагой, а затем бумагой, смоченной спиртом этиловым (п.4.3.9), тщательно моют водой и споласкивают дистиллированной водой.

9.3.3.5 Промежуточные данные выполненных измерений растворов проб со всеми добавками регистрируются в соответствии с п. 9.3.1.7. В соответствии с руководством пользователя программным обеспечением результаты выполненных измерений (все вольтамерограммы) могут быть выведены на дисплей или принтер.



Примечание: при работе на анализаторе АКВ в комплекте с самописцем массовую концентрацию общей сернистой кислоты в вычисляют по высоте аналитических пиков на ленте самописца в соответствии с приложением 1.

## 10 ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты анализа пробы регистрируются в виде протокола в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных.

10.2 Результаты измерений массовой концентрации общей сернистой кислоты в вине и виноматериалах в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$(C_{\text{ср.}} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3, \text{ где}$$

$C_{\text{ср.}}$  - результат анализа пробы, мг/дм<sup>3</sup>

$\Delta$  - абсолютная погрешность измерений массовой концентрации общей сернистой кислоты, мг/дм<sup>3</sup>, при  $P=0,95$ .

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = \delta \cdot C_{\text{ср.}} / 100$ , мг/дм<sup>3</sup>, где

$\delta$  - значение относительной погрешности измерения массовой концентрации общей сернистой кислоты, %.

10.3 Результаты измерений оформляют протоколом, форма которого приведена в программном обеспечении.

10.4 Характеристики погрешности измерений массовых концентраций определяемых элементов и нормативы оперативного контроля характеристик погрешности

Характеристики погрешности измерений и значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности приведены в таблице 5.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости - d), не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости - D), не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5 Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности

| Наименование              | Диапазон массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup> | Границы относительной погрешности, $\pm\delta$ , % (P=0,95) | Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95) |                           |
|---------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------|
|                           |                                                    |                                                             | Сходимость, d (n=2)                                                   | Воспроизводимость D (m=2) |
| Сернистая кислота (общая) | 5,0 ÷ 50                                           | 27                                                          | 28                                                                    | 32                        |
|                           | св. 50,0 ÷ 500,0                                   | 18                                                          | 17                                                                    | 21                        |

## 11 КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое двух параллельных определений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений ( $X_1$  и  $X_2$ ) с нормативом оперативного контроля сходимости  $d$  (таблица 5).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01d,$$

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

## 11.2 Контроль воспроизводимости

11.2.1 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 5). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

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

где  $X_1$  и  $X_2$  среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но разных условиях,

$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{\bar{X}}$  ( $\bar{\bar{X}}$  - среднее арифметическое значение результатов измерений  $\bar{X}_1$  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.

11.2.2 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.

## 11.3 Контроль погрешности результатов измерений

11.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

11.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются ГСО состава водных растворов ионов элементов.

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  $K = \Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$ .

Значения  $\delta$  приведены в таблице 5.

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.

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

11.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

11.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольного 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  $K_d$ .

11.3.2.2 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/дм<sup>3</sup>) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

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

$$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_x \cdot X^1_2 \quad (X^1_2 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения  $\delta_x$  ( $\delta_x'$ ) 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:

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

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.

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