

«НПКФ АКВИЛОН»

ФР.1.31.2002.00600

**Методика выполнения измерений
массовой концентрации сорбиновой и бензойной
кислот в напитках методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

Москва

1 Методика выполнения измерений массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" и Сергиево-Посадским 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: № 28-01.

3. Регламентированный в МВИ метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения содержания сорбиновой и бензойной кислот в напитках может применяться в испытательных лабораториях государственных органов контроля и надзора при идентификации и контроле качества и безопасности, 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
сорбиновой и бензойной кислот в напитках
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на напитки (вино и виноматериалы, пиво-безалкогольные напитки и соки) и устанавливает определение массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Диапазоны измерений массовой концентрации сорбиновой и бензойной 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 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 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
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
СанПиН 2.3.2.560-96	Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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 разделении сорбиновой и бензойной кислот на хроматографической колонке, заполненной сорбентом соответствующего типа и их последующем спектрофотометрическим детектированием в УФ-области.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот в продукте в диапазонах измерения и с погрешностями

измерений при вероятности $P=0,95$, приведенными в таблице 1.

Таблица 1-Диапазоны измерения массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислоты в продукте и границы относительных погрешностей результатов измерений

Анализируемая кислота	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Границы относительной погрешности измерений ($\pm \delta$ %) при $P=0,95$
Сорбиновая кислота	от 10 до 50 включ.	17
	Св.50 до 500	11
Бензойная кислота	От 20 до 500	14

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1 Хроматограф жидкостный «Стайер» со спектрофотометрическим детектором по ТУ 4215-003-18294344-01, системой сбора и обработки данных и следующими метрологическими характеристиками:

-пределы допускаемого значения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала по времени удерживания -0,6 %;

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

-относительное изменение выходных сигналов за 8 часов непрерывной работы 4 %

6.2 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-ого 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 см³.

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

6.6 Шприц медицинский, вместимостью 2 см³.

6.7 Микрошприц дозирующий для ВЭЖХ (типа Hamilton).

6.8 Колонка хроматографическая разделительная обращенно-фазная C18 (4,6 × 250 мм или 4,6 × 150) заполненная сорбентом с диаметром частиц 5 мкм

6.9 Центрифуга, число оборотов в мин не менее 8000.

6.10 Установка для вакуумной фильтрации.

6.11 Фильтры фторопластовые с диаметром пор 0,45 мкм.

- 6.12 Сорбат натрия, х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 96%
- 6.13 Бензоат натрия, х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 96%
- 6.14 Ацетонитрил УФ 210 с массовой долей основного вещества 99,9%
- 6.15 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300, высший сорт.
- 6.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- 6.18 Хромовая смесь для мытья посуды, приготовленная по ГОСТ 4517.

Допускается использование иных средств измерения, оборудования, материалов и реактивов с техническими характеристиками не хуже указанных.

7. ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

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

7.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную стеклянную посуду тщательно промывают в растворе хромовой смеси, после чего многократно споласкивают сначала водопроводной, а затем несколько раз дистиллированной водой. Окончательно посуду трижды ополаскивают бидистиллированной водой.

7.2 Приготовление растворов сорбиновой и бензойной кислот

7.2.1 Приготовление аттестованных растворов

Аттестованные растворы сорбиновой и бензойной кислот готовят из реактивов в соответствии ГОСТ 4212.

7.2.1.1 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией сорбиновой кислоты 1000 мг/дм³

Навеску сорбата натрия массой 0,118 г взвешивают на аналитических весах, результат записывают с точностью до 0,0001 г. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации сорбиновой кислоты в растворе не более 1%.

Раствор хранят в склянках боросиликатного стекла. Срок хранения 3 месяца.

7.2.1.2 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией бензойной кислоты 1000 мг/дм³

Навеску бензоата натрия массой 0,134 г взвешивают на аналитических весах, результат записывают с точностью до 0,0001 г. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации бензойной кислоты в растворе не более 1%. Раствор хранят в склянках боросиликатного стекла. Срок хранения 3 месяца.

7.2.2 Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1 Приготовление градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сорбиновой кислоты 500 мг/дм³ и с массовой концентрацией бензойной кислоты 500 мг/дм³. (градуировочный раствор).

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят последовательно 25 см³ раствора, приготовленного по 7.2.1.1, и 25 см³ раствора, приготовленного по 7.2.1.2. Содержимое колбы перемешивают и хранят в склянках боросиликатного стекла. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации: сорбиновой и бензойной кислот в градуировочном растворе 1, % - не более 1,3.

Срок хранения 1 неделя.

7.2.2.2 Приготовление градуировочного раствора №2 с массовой концентрацией сорбиновой кислоты 250 мг/дм³ и с массовой концентрацией бензойной кислоты 250 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 25 см³ раствора, приготовленного по 7.2.2.1, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в склянках боросиликатного стекла. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации: сорбиновой и бензойной кислот в градуировочном растворе 2, % - не более 1,6.

Срок хранения 1 неделя.

7.2.2.3 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией сорбиновой кислоты 100 мг/дм³ и с массовой концентрацией бензойной кислоты 100 мг/дм³ (градуировочный раствор № 3).

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 10 см³ раствора, приготовленного по 7.2.2.1, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в склянках боросиликатного стекла. Относительная погрешность атте-

стованных значений массовой концентрации: сорбиновой и бензойной кислот в градуировочном растворе 3, % - не более 1,8. Срок хранения 1 неделя.

7.2.2.4 Приготовление градуировочного раствора № 4 с массовой концентрацией сорбиновой кислоты 50 мг/дм³ и с массовой концентрацией бензойной кислоты 50 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 5 см³ раствора, приготовленного по 7.2.2.1, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации: сорбиновой и бензойной кислот в градуировочном растворе 1, % - не более 2.

Раствор хранят в склянках боросиликатного стекла. Срок хранения 1 неделя.

7.2.2.5 Приготовление элюента для хроматографического разделения сорбиновой и бензойной кислот.

а). Приготовление элюента для хроматографического разделения на колонке C18 (ODS) 4,6 × 250 мм. Состав элюента, объемная доля, %: 22% ацетонитрил/вода + 0.5 % H₃PO₄.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вносят 780 см³ бидистиллированной воды и 220 см³ ацетонитрила. Содержимое колбы тщательно перемешивают, фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют не менее 3-5 мин, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу. После дегазации к смеси пипеткой добавляют 5 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты.

б). Приготовление элюента для хроматографического разделения на для колонке C18(ODS) 4,6 × 150.

Состав элюента объемная доля, %: 17% ацетонитрил/вода + 0.5 % H₃PO₄.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вносят 830 см³ бидистиллированной воды и 170 см³ ацетонитрила. Содержимое колбы тщательно перемешивают, фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют не менее 3-5 мин, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу. После дегазации к смеси пипеткой добавляют 5 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты. Элюент хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой. Срок хранения 10 дней.

7.3 Подготовка хроматографа к работе

7.3.1 В хроматограф устанавливают разделительную колонку C18 (ODS) 4,6 x 250 мм или C18 (ODS) 4,6 x 150 мм, подготовленную к работе в соответствии с паспортом на нее.

Установку, включение и подготовку к работе хроматографа и регистрирующего устройства осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.3.2 Условия хроматографического разделения

Хроматографирование сорбиновой и бензойной кислот проводят элюентом, приготовленным по 7.2.2.5 при постоянной скорости элюирования 1 см³/мин.

Объем петлевого дозатора не менее 20 мкл.

Ориентировочные значения времени удерживания сорбиновой и бензойной кислот (для колонки C18 4,6 x 250 мм) приведены в таблице 2.

Таблица 2- Ориентировочные значения времени удерживания

Разделяемые кислоты	Время удерживания, мин
сорбиновая	19-20
бензойная	22-24

7.3.3 Детектирование разделенных кислот осуществляют по поглощению в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 254 нм.

7.4 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

Разрешающую способность колонки, установленной в хроматограф, оценивают по значению показателя (R_s) сорбиновой и бензойной кислот.

Промывают шприц для ввода пробы в хроматограф 3-х кратным объемом градуировочного раствора. № 1.

Петлевой дозатор хроматографа промывают градуировочным раствором № 1, вводя раствор объемом 0,3-0,5 см³ шприцем.

После выхода хроматографа на режим шприцем в петлю петлевого дозатора вводят градуировочный раствор № 1 объемом не менее трех объемов петлевого дозатора 7.3.2.

Значение R_s определяют по формуле:

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

где t'_{R2} , t'_{R1} - приведенные времена удерживания сорбиновой и бензойной кислот, мин;

W_2 , W_1 - ширина пиков (при основании) сорбиновой и бензойной кислот, мин.

Приведенное время удерживания сорбиновой и бензойной кислот t'_R , мин определяется как:

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

где t_R - абсолютное время удерживания кислоты, мин;

t_0 - время элюирования неудерживаемого компонента, мин.

По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение $Rs_{(n,n+1)}$ для пары критически разделяемых кислот (n) и (n+1) для установленной колонки. Качество колонки считают удовлетворительным при значении $Rs_{n,n+1} > 1,5$. При расчете Rs используют систему сбора и обработки хроматографических данных.

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: $y = K_1X + K_0$ (3)

7.5.2 Градуировку детектора проводят в следующих условиях выполнения измерений:

температура окружающего воздуха, °C 25 ± 10 ;

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 .

7.5.3 Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам, приготовленным по 7.2.2.

7.5.3.1 Измерения выполняют последовательно для каждого раствора:

- градуировочного раствора № 4 с массовой концентрацией сорбиновой и бензойной кислот по 50 мг/дм^3 ;

- градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией сорбиновой и бензойной кислот по 100 мг/дм^3 ;

- градуировочный раствор № 2 с массовой концентрацией сорбиновой и бензойной кислот по 250 мг/дм^3 .

7.5.3.2 Выполняют следующие операции для каждого раствора, начиная с градуировочного раствора №4.

Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

Промывают шприц для ввода пробы в хроматограф 3-х кратным объемом градуировочного раствора.

Промывают петлевой дозатор, вводя шприцем градуировочный раствор объемом 0,3-0,5 см³.

В шприц набирают градуировочный раствор и в петлю дозатора вводят не менее трех объемов дозатора.

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД), при этом автоматически запускается программа сбора и обработки хроматографической информации.

Хроматограммы обрабатывают в соответствии с руководством пользователя.

Градуировку во всем диапазоне измеряемых концентраций сорбиновой и бензойной 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 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 градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

8. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб выполняют по ГОСТ 51144 (вино), по ГОСТ 6687.0 (напитки безалкогольные, сиропы и квас), по ГОСТ 26313 и ГОСТ 26671 (соки фруктовые), по ГОСТ 12786 (пиво). Измерения проводят для двух параллельных проб продукта.

9. ПОДГОТОВКА ПРОБ

Пробу продукта перед хроматографическим разделением центрифугируют при 8000 об/мин в течение 15 мин или трижды фильтруют через фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

10. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф промывают 3-х кратным объемом пробы, подготовленной к хроматографическому разделению по 9.

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

10.3 Пробу продукта, подготовленную для хроматографического разделения по 10, 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 при этом запускается автоматически.

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

10.6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

10.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение ($\bar{X}_{\text{ср}}$, мг/дм³), из результатов двух параллельных определений. Результаты измерений массовой концентрации анализируемых кислот в продукте представляют в виде $(\bar{X}_{\text{ср}} \pm \Delta)$ мг/дм³,

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

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \times \bar{X}_{\text{ср}} / 100$, (3)

где δ - относительная погрешность измерений массовой концентрации анализируемой кислоты, приведены в таблице 1.

10.8. НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ

Значения нормативов оперативного контроля приведены в таблице 3.

Таблица 3- Значения нормативов оперативного контроля

Анализируемый компонент	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		Воспроизводимости, D _{отн}	Сходимости, d _{отн}
Сорбиновая кислота	10,0÷50,0 включ.	24	17
	Св 50,0÷500,0 включ.	16	12
Бензойная кислота	20,0÷500,0 включ.	20	14

Расхождение между результатами измерений двух параллельных измерений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра хроматографа, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости) не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных измерений, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

10.9 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

Выполнение измерений и обработку результатов проводит инженер-химик, имеющий высшее 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

(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

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

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 определяемых компонентов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, 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 $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01D * X$, где X_1 и X_2 среднеарифметические значения результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

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.

Б.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 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 сорбиновой и бензойной кислот, приготовленные в соответствии с ГОСТ 4212

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации компонента 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 определяемого компонента 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 определяемого компонента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величи-

на добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого компонента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого компонента 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/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого компонента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

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

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

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 :

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

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.

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.