

ФР.1.31.2002.00587

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в продукции винодельческой промышленности методом инверсионной вольтамперометрии.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой концентрации ионов железа в продукции винодельческой промышленности методом инверсионной вольтамперометрии.

Диапазон измерения массовой концентрации ионов железа от 0,1 до 20,0 мг/дм³.

Расширение диапазона определяемых концентраций ионов в пробах продукции может быть достигнуто за счет разбавления анализируемой пробы или за счет увеличения объема пробы (п.п.9.2.7-9.2.8).

Настоящая методика может использоваться для целей сертификации продукции.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации ионов железа в продукции винодельческой промышленности методом инверсионной вольтамперометрии с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности

$$P = 0,95.$$

Таблица 1

| Определяемый ион | Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³ | Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$ |
|------------------|--|--|
| Железо | от 0,1 – 10,0 вкл. | 16 |
| | св.10,0 до 20,0 вкл. | 12 |

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на электрохимическом концентрировании триэтаноламинного комплекса железа на поверхности рабочего (углеситалового) электрода электрохимического анализатора и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограмм при катодной развертке потенциала.

Значения массовой концентрации ионов железа 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, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

4.1. Средства измерений

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

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ - не более $5 \cdot 10^{-4}$;
СКО случайной составляющей погрешности измерений, % - не более 5.

4.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора иона железа (ГСО 6068-93) с массовой концентрацией ионов железа 1,0 мг/см³ и относительной погрешностью концентрации не более 1%. В отсутствие ГСО допускается использование стандартного раствора ионов железа (общего), приготовленного согласно ГОСТ 4212.

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

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

4.1.5 Пипетки мерные вместимостью: 1 см³; 2 см³; 5 см³; 10 см³, 25 см³, 50 см³, 100 см³ по ГОСТ 29169.

4.1.6 Пипетки градуированные вместимостью: 1 см³; 2 см³; 5 см³; 10 см³ по ГОСТ 29227.

4.1.7 Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл ДП-1-1 см³, ДП-1-10 см³ и ДП-1-100 см³, ДП-1-1000 см³ по ТУ 64-16-78.

4.1.8 Колбы мерные наливные вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 1000 см³ по ГОСТ 1770.

4.1.9 Цилиндры мерные вместимостью 25 см³, 50 см³ по ГОСТ 1770.

4.1.10 Пробирки мерные, вместимостью 20 см³ по ГОСТ 1770.

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

4.2 Вспомогательные устройства

4.2.1 Шкаф сушильный лабораторный с регулятором температуры 40-150⁰ С по ТУ 16-531-639

4.2.2 Электродуховка сопротивления камерная, лабораторная с регулятором температуры 150-500⁰ СНОЛ 1,6.2,5/11-И₂ по ТУ 16-531.704.

4.2.3 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150, ТУ 25-1173.103-84.

4.2.4 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом.

4.2.5 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.2.6 Колбы конические: КН-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.7 Воронки фильтрующие: ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-38 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

4.2.8 Чашки выпарительные вместимостью 20-50 см³ кварцевые по ГОСТ 19908 или фарфоровые лабораторные № 3 по ГОСТ 29225.

4.2.9 Стаканы термостойкие: В-1-5 ТС, В-1-150 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.10 Палочки из стекла по ГОСТ 21400.

4.2.11 Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.

4.2.12 Щипцы тигельные ЩТ по ТУ 64-1.973.

4.3 Реактивы

4.3.1 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709, вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

4.3.2 Триэтаноламин по ТУ 6-09-2502-77 ч.

4.3.3 Кислота хлористоводородная ГОСТ 14261, ос.ч.

4.3.4 Кислота серная ГОСТ 14262, ос.ч.,

4.3.5 Кислота азотная ГОСТ 11125, ос.ч.,

4.3.6 Кислота хлорная, х.ч. по ТУ 6-09-2878

4.3.7 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520.

4.3.8 Бумага индикаторная универсальная рН 1-14.

4.3.9 Натрия гидроксид ГОСТ 4328, хч.

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

4.3.11 Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300.

4.3.12 "Хромовая смесь" для мытья лабораторной посуды.

Допускается использование иных с техническими характеристиками не хуже указанных в п.4.3.

4.4 Материалы

4.4.1 Фильтры обеззоленные, "синяя лента".

Допускается использование иных вспомогательных устройств, реактивов и материалов, с характеристиками не хуже указанных в п. 4.2-4.4.

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 (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”, затем многократно сполоснуть водопроводной водой, тщательно промыть дистиллированной водой и трижды ополоснуть бидистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление основных и градуировочных растворов ионов железа.

8.2.1.1 Основной раствор ионов железа с массовой концентрацией 100 мг/дм³ приготовить из государственного стандартного образца состава раствора ионов железа (4.1.2) с массовой концентрацией 1,0 мг/см³. Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца и вылить содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки, вместимостью 5 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения 1 год.

8.2.1.2 Градуировочные растворы (АС) ионов железа с концентрацией 0,01-0,1 мг/дм³ приготовить согласно МИ 2334.

Объем отбираемых растворов и мерных колб, массовая концентрация исходных и приготовленных растворов ионов железа и другие необходимые сведения приведены в табл.2.

Таблица 2 Приготовление градуировочных растворов ионов железа

| Концентрация раствора для | Объем раствора для | Объем мерной | Растворитель | Ширина фр АС | Концентрация приготовленного | Срок хранения |
|---------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|---------------|
|---------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|---------------|

| приготовлен я АС, мг/дм ³ | приготовлен ия АС, см ³ | колбы, см ³ | | | раствора АС, мг/дм ³ | нения |
|---|---------------------------------------|---------------------------|---|-----------|------------------------------------|-------------|
| 10 0 | 5 | 5 0 | бидис тил- лиров анная вода | АС - 1 | 10 | 30 дней |
| 10 | 5 | 5 0 | | АС - 2 | 1 | |
| 1 | 5 | 5 0 | | АС - 3 | 0,1 | 2 недели |
| 0,1 | 5 | 5 0 | | АС - 4 | 0,01 | |

Растворы хранить в плотно закрытых флаконах из темного стекла.

8.2.1.3 Раствор кислоты азотной концентрации 0,1М: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (п.4.1.6) поместить 6 см³ азотной кислоты (п.4.3.5), довести до метки бидистиллированной водой и перемешать.

8.2.1.4 Раствор ртути (II) азотнокислой концентрации 0,1М: 3,43 г ртути (II) азотнокислой (4.3.7) перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ (п.4.1.4) и растворить в 50 см³ раствора азотной кислоты концентрации 0,1М (п.8.2.1.3). Раствор довести до метки бидистиллированной водой и перемешать. Раствор хранить в темноте.

8.2.1.5 Раствор фоновго электролита: 45,0 гр. триэтанолamina (п.4.3.2) и 8,0 гр. гидроксида натрия (п.4.3.8) перенести в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворить в 300 см³ бидистиллированной воды, довести до метки бидистиллированной водой тщательно перемешать.

Все растворы хранить в посуде из боросиликатного стекла.

Примечание: для приготовления растворов используется дистиллированная или бидистиллированная вода, содержание ионов железа (общего) в которой не превышает концентрации, обнаруживаемой по данной методике при холостом опыте.

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 3.

Таблица 3 Параметры прибора при регистрации вольтамперограмм

| Наименование иона | Fe |
|--|----------------------------------|
| Тип рабочего электрода | АКУ-1 (углеситаловый) |
| Направление развертки | Отрицательное |
| Потенциал очистки | - 1,7 |
| Потенциал накопления, В | - 0,70 |
| Время накопления, с | 60 |
| Амплитуда развертки, В | 1,0 |
| Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение) | - 1,0 |
| Время очистки | 60 |

| | |
|--|-------------|
| Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек | 50 |
| Диапазон тока (для моделей анализатора) | |
| АКВ-07МК | 1000x1 |
| АКВ-07 | 100x4; 10x1 |
| Амплитуда переменного тока, мВ (для моделей анализатора) | |
| АКВ-07МК | 20 |
| АКВ-07 | 50 |

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

8.3.4 Установить электрохимическую ячейку в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.3.5 Провести проверку работы прибора и электродов по 2 концентрациям растворов АС-Fe в диапазоне измерений массовой концентрации железа в пробах (табл.2). Отклонение измеренных значений массовой концентрации железа в растворах АС не должно превышать характеристики погрешности измерений иона.

8.3.6 Проверка выполняется при вводе прибора и электродов в эксплуатацию, после ремонта прибора или при замене электродов.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор, консервация и хранение проб продукции проводятся в соответствии с ГОСТ, ТУ и другой нормативной документацией, регламентирующей отбор проб конкретных видов продукции.

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

9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1. Минерализация проб продукции винодельческой промышленности проводится в соответствии с ГОСТ 26929. При проведении анализов готовят по две параллельных пробы.

Примечание: допускается подготовка проб в соответствии с МУК 4.1.985-00 в аналитическом автоклаве.

9.2.2 Минерализованный остаток (9.2.1) охладить, растворить в 1 – 2 каплях раствора азотной кислоты концентрации 0,1 М (п.8.2.1.3) и прилить 5 см³ раствора фонового электролита (п.8.2.1.5).

9.2.3 Раствор пробы, подготовленный к измерению: раствор минерализованной пробы (9.2.2.1) из фарфоровой чашки количественно перенести через фильтр, смоченный раствором фонового электролита (п.8.2.1.5) в мерную пробирку (п.4.1.8) вместимостью 20 см³ и довести объем фильтрата до метки раствором фонового электролита.

9.2.4 Раствор контрольного “холостого” опыта подготовить к выполнению измерений, для чего выполнить операции по п.п.9.2.1 или 9.2.2.1-9.2.2.2, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

9.2.5 В случае, если содержание железа в подготовленной пробе находится выше верхнего предела диапазона, регламентированного в табл.1(20,0 мг/дм³), пробу разбавляют до требуемого уровня концентрации.

9.2.6 В случае, если содержание железа в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (0,1 мг/дм³) допускается увеличение объема пробы, взятой для минерализации, или увеличение времени электронакопления при выполнении измерений по п.9.3.

9.3 Выполнение измерений

Выполнение измерений в общем виде включает следующие операции (табл.4):

Таблица 4

| п .МВИ | Наименование основной операции выполнения измерений | Раствор пробы, подготовленной для измерения (№№ п.п. МВИ) |
|-----------|---|--|
| 9 .3.1 | регистрация вольтамперограмм раствора "холостого" опыта | 9.2.4. |
| 9 .3.2 | регистрация вольтамперограмм растворов проб | 9.2.3 |
| 9 .3.3 | регистрация вольтамперограмм растворов проб с добавками растворов АС | 9.2.3 (АС- Fe 1-4 табл.2) |
| 9 .3.1 | регистрация вольтамперограмм раствора "холостого" опыта | 9.2.4 |

Серия измерений: (холостой опыт -проба - проба с добавками) выполняется при установленных рабочих параметрах прибора.

9.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора "холостого" опыта

9.3.1.1 В электролизер ячейки поместить 20см³ раствора "холостого" опыта (табл.4) и добавить 40 мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1 М (п 8.2.1.4)

9.3.1.2 Установить и закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.1.3 Установить потенциал электрохимической очистки рабочего электрода (- 1,7 В) и произвести электрохимическую очистку в течение 60 секунд. (табл.3) не регистрируя вольтамперограммы. Выключить ячейку.

9.3.1.4 Установить параметры прибора в соответствии с таблицей 3. Включить ячейку, провести регистрацию вольтамперограммы и выключить ячейку.

Ориентировочное значение потенциала аналитического пика растворения железа (-1,0 В).

9.3.1.5 Установить потенциал электрохимической очистки электрода (-1,7 В). Включить ячейку, провести электрохимическую очистку электрода в течение 60 сек и выключить ячейку.

Электрохимическая очистка электрода обязательна после записи каждой вольтамперограммы. Для каждого измеряемого раствора цикл операций по п.п. 9.3.1.3-9.3.1.5: регистрация вольтамперограммы - очистка электрода - повторить три раза

9.3.1.6 Регистрацию вольтамперограмм раствора “холостого” опыта производят перед каждой серией анализов и при смене реактивов.

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

9.3.1.7 Данные всех выполненных измерений при работе на электрохимическом анализаторе АКВ записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

9.3.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы

9.3.2.1 В электролизер ячейки поместить 20см³ раствора пробы, подготовленного для измерений (табл.4) и добавить 40 мкл раствора азотной кислоты концентрации 0,1 М (п 8.2.1.4).

9.3.2.2 Установить и закрепить электролизер на подставке-держателе прибора

9.3.2.3 Регистрация вольтамперограмм растворов проб производится в соответствии с операциями п.п.9.3.1.3-9.3.1.5.

Параметры прибора при измерениях массовой концентрации железа устанавливаются в соответствии с табл. 3 .

Время накопления устанавливается постоянными для всей серии анализов в соответствии с табл.3 таким образом, чтобы высота аналитического пика растворения железа составляла 50-70 мм.

9.3.2.4 Электрохимическую очистку электрода после регистрации каждой вольтамперограммы анализируемой пробы проводят в течение 60 сек.

Выполнение цикла операций по п. 9.3.1.5 является обязательным.

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 электролизер ячейки с пробой (9.3.2.1) после регистрации всех вольтамперограмм и очистки электрода внести дозатором пипеточным (п.4.1.7) добавку раствора АС-Fe (п.8.2.1.2, табл.2).

9.3.3.2 Суммарный объем растворов АС-Fe (8.2.1.2), добавленных в ячейку, не должен превышать 10% объема раствора пробы. Объем и концентрация добавляемых растворов АС устанавливаются для каждой пробы таким образом, чтобы при регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавкой высота аналитического пика железа увеличилась в 1,5 - 2 раза при значениях параметров прибора, установленных при выполнении измерения раствора пробы.

9.3.3.3 Регистрацию вольтамперограммы пробы с добавками и очистку электрода проводить по п.п. 9.3.1.3-9.3.1.5 при параметрах прибора, установленных в п. 9.3.2.3 .

9.3.4 Электрохимическую очистку электрода после регистрации каждой вольтамперограммы пробы с добавкой провести в соответствии с п.9.3.1.5.

Выполнение цикла операций по п.9.3.1.5 является обязательным.

9.3.4.5 В конце работы ячейку и вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ополаскивают 2 М раствором хлористоводородной кислоты (8.2.3) и промывают бидистиллированной водой.

9.3.4.6 Очистка рабочего электрода выполняется не вынимая их из держателя при выключенной ячейке, но включенной мешалке: поверхность (торец) электрода очищают сухой фильтровальной бумагой, а затем бумагой, смоченной спиртом этиловым (п.4.3.8),

9.3.5 Промежуточные данные выполненных измерений растворов проб со всеми добавками растворов АС регистрируются в соответствии с п. 9.3.1.7. Результаты выполненных измерений могут быть выведены на дисплей или принтер.

Примечание: при работе на анализаторе в комплекте с самописцем массовую концентрацию железа 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 железа (общего) в пробах продукции 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/дм³

Δ - абсолютная погрешность измерений массовой концентрации иона, мг/дм³, при $P=0,95$.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta * C_{\text{ср.}} / 100$, мг/дм³, где

δ - значение относительной погрешности измерения массовой концентрации иона %

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 иона | Диапазон массовой | Границы Относительной | Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95) |
|-------------------|-------------------|-----------------------|---|
|-------------------|-------------------|-----------------------|---|

| | концентрация, мг/дм ³ | погрешности, δ, % (P=0,95) | Сходимость d (n=2) | Воспроизводимость D (m=2) |
|--------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| железо | 0,1÷10,0 | 16 | 17 | 20 |
| | св. 10.0÷20.0 | 12 | 14 | 15 |

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,

$$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{\bar{X}} \quad (\bar{\bar{X}} - \text{среднее арифметическое значение результатов измерений } \bar{X}_1 \text{ и } \bar{X}_2).$$

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 δ 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 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 .

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/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

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

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

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:

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

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, экзemplяров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.