Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2008.04296)

МУ 08-47/215

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВИНА ВИНОГРАДНЫЕ, ПЛОДОВЫЕ И ВИНОМАТЕРИАЛЫ.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Редакция №2 (с изменениями)

ТОМСК

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/215

Методика выполнения измерений массовой концентрации лимонной кислоты методом потенциометрического титрования, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/215 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВИНА ВИНОГРАДНЫЕ, ПЛОДОВЫЕ И ВИНОМАТЕРИАЛЫ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, г/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Лимонная кислота	От 0,1 до 5,0 включ.	5	10	20

2 Диапазон измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Лимонная кислота	От 0,1 до 5,0 включ.	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух разных лабораториях

3 Дата выдачи свидетельства 1 декабря **2006 г**

Метролог метрологической
службы ТПУ
Н.П.Пикула
"1" декабря 200 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ
Е.Н.Рузаев
"1" декабря 200 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Директор
ФГУ «Томский ЦСМ»
М.М.Чухланцева
"1" декабря 200 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР и И ТПУ
В.А.Скрипин
"1" декабря 2006 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
Г.Б.Слепченко
"1" декабря 200 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 22.02.08)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР и И ТПУ

_____ В.А.Власов

"15" сентября 2008 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 8" сентября 2008 г.

Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2008.04296)

МУ 08-47/215

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВИНА ВИНОГРАДНЫЕ, ПЛОДОВЫЕ И ВИНОМАТЕРИАЛЫ.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Редакция №2 (с изменениями)

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"8 " сентября 2008 г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/215) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации лимонной кислоты при анализе проб вин (плодовых и виноградных) и виноматериалов методом потенциометрического титрования.

Диапазон определяемых концентраций ***лимонной кислоты*** составляет от 0,1 до 5,0 г/дм^3 включ.

Если содержание компонента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема аликвоты анализируемой пробы.

Лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (*H_3Citr*) представляет собой трёхосновную органическую оксикислоту, имеющую универсальное распространение в живой природе. Она входит в состав вин и виноматериалов наряду с другими органическими кислотами и является одним из показателей при проведении экспертизы на предмет выявления фальсификации винной продукции (например, по ГОСТ Р 52523 «Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия»).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3652-69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия.

ГОСТ 4139-75 Калий роданистый. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4919.2-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328-2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 8429-77 Бура. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 20301-74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24861-91 (ИСО 7886-84) Шприц инъекционный однократного применения

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27869-88 Вещества особо чистые. Метод концентрирования микропримесей ионным обменом

ГОСТ 27987-88 Анализаторы жидкости потенциометрические ГСП. Общие технические условия.

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 30553-98 (ИСО 904-76) Кислота соляная. Технические условия

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

ГОСТ Р 52523-2006 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Сущность методики состоит в предварительной подготовке проб вин и виноматериалов путем отделения мешающих компонентов органических кислот (щавелевой, уксусной, винной, яблочной, молочной и янтарной) с помощью ионного обмена на аниоците АВ-17-8 с последующим определением массовой концентрации лимонной кислоты методом потенциометрического титрования.

Суть предварительной подготовки проб заключается в выделении лимонной кислоты (pK = 3,07) из матрицы пробы вина или виноматериала. Для этого применяют сильноосновный анионит в хлоридной форме при pH = 3,5 – 4. При значении pH около 4 99 % лимонной кислоты находится в форме аниона цитрат-иона ($Citr^{3-}$), а остальные компоненты вина остаются в незаряженной форме. Незаряженные компоненты вина, аминокислоты и более слабые карбоновые кислоты проходят через колонку с анионитом, не задерживаясь, а анионы лимонной кислоты адсорбируются на аниоците в колонке. Для элюирования лимонной кислоты из анионита используют раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

Метод потенциометрического титрования заключается в измерении потенциала индикаторного медного электрода (относительно электрода сравнения) в процессе титрования подготовленной пробы на фоне боратного буфера pH 8,5 реагентом, вступающим в реакцию с определяемым веществом, с образованием прочного комплекса. В качестве комплексообразующего реагента используют ионы меди (2+). В растворе боратного буфера pH 8,5 цитрат-ионы ($Citr^{3-}$) образуют с ионами меди (2+) прочный комплекс состава 1:1.

Массовую концентрацию цитрат-ионов определяют по массовой концентрации ионов меди (2+) в точке эквивалентности на кривой титрования. Точку эквивалентности - эквивалентный объем меди - определяют по резкому изменению потенциала в процессе титрования.

Массовая концентрация цитрат-ионов соответствует массовой концентрации лимонной кислоты в анализируемой пробе.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций лимонной кислоты в пробах вин и виноматериалов методом потенциометрического титрования обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, г/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Лимонная кислота	От 0,1 до 5,0 включ.	5	10	20

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

К работе с иономером (потенциометром), нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов.

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

5.2 Требования к квалификации операторов

Измерения может проводить химик-аналитик, владеющий техникой потенциометрического анализа и изучивший инструкции по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность не более 80 %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор, консервацию и хранение проб вина и виноматериала проводят в соответствии с ГОСТ или другим конкретным нормативным документом, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов: например, по ГОСТ Р 51144. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме.

Пробы вина и виноматериала хранят в темных бутылках или под темным колпаком в холодильнике.

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Иономер ИК-1 или др.по ГОСТ 27987.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 В состав иономера ИК-1 входят:

- электроды:

- индикаторный электрод - медный электрод, состоящий из медного стержня диаметром 1,5 – 2,0 мм и длиной рабочей части 8 – 12 мм;
- электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия, с сопротивлением не более 3,0 кОм по ГОСТ 17792;

- ***сменная ячейка*** (стаканчики из стекла вместимостью 20 – 50 $см^3$);

-магнитная мешалка и вращающийся железный стержень в изоляции.

7.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1мг.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-5-40 или ДП-1-20-200 или ДП-1-200-1000 с дискретностью установки доз 1,0 - 3,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$ по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 250,0 $см^3$, цилиндры вместимостью 25,0 $см^3$.

7.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.4 Воронки лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

7.2.5 Колонки стеклянные ионообменные диаметром 15 мм, высотой 250 - 300 мм (в качестве колонок можно использовать бюретки вместимостью 50 $см^3$ диаметром 12 - 15 мм).

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Калий хлористый по ГОСТ 4234.

7.3.2 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

7.3.3 Кислота соляная по ГОСТ 30553 или по [1].

7.3.4 Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4236.

7.3.5 Вода бидистиллированная по [2] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты по ГОСТ 4204 и калия марганцовокислого по ГОСТ 20490 (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.6 Фенолфталеин по [3] приготовленный по ГОСТ 4919.1.

7.3.7 Бура по ГОСТ 8429.

7.3.8 Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652.

7.3.9 Бумага индикаторная универсальная [4].

7.3.10 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.3.11 Натрий двууглекислый (пищевая сода) по ГОСТ 2156.

7.3.12 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.13 Шприц медицинский, вместимостью 2 $см^3$ по ГОСТ 24861

7.3.14 Анионит АВ -17-8 или другой анионит данной группы по ГОСТ 20301.

7.3.15 Калий роданистый по ГОСТ 4139.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ, ХЧ или ЧДА.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие этапы работы:

- подготовка приборов к работе по 8.1,
- проверка и подготовка лабораторной посуды по 8.2,
- подготовка индикаторного электрода и электрода сравнения по 8.3,
- приготовление основных и вспомогательных растворов по 8.4,
- подготовка анионообменной колонки по 8.5,
- подготовка проб по 8.6.

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку иономера ИК-1 или другого средства измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации, «Руководством пользователя» и техническим описанием соответствующего прибора.

8.2 Проверка и подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают фильтром с питьевой содой, промывают многократно дистиллированной водой и высушивают.

8.3 Подготовка электродов

8.3.1 Подготовка индикаторного (рабочего) медного электрода

Медный электрод представляет собой медный стержень диаметром 1,5 – 2,0 мм, запрессованный во фторопластовую трубку диаметром 5 – 6 мм так, чтобы длина выступающей части медного стержня (рабочей поверхности меди) составляла 8 – 12 мм (поставляется потребителю в готовом виде).

Для подготовки электрода к работе рабочую поверхность медного электрода выдерживают 5-10 с в растворе соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, промывают бидистиллированной водой и зачищают фильтровальной бумагой.

По мере необходимости (при снижении чувствительности и повторяемости, после долгого перерыва между анализами) медный электрод подвергают механической обработке. Для этого электрод промывают в растворе соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 с последующей зачисткой поверхности электрода фильтровальной бумагой.

Между анализами электрод хранят в сухом виде на воздухе.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

В качестве электрода сравнения используют хлоридсеребряный электрод (ХСЭ).

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой. Корпус заполнен насыщенным раствором хлорида калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору (поставляется потребителю в готовом виде).

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца насыщенным раствором калия хлорида, закрывают и выдерживают не менее 12 час (при первом заполнении) в насыщенном растворе хлорида калия для установления равновесного значения потенциала электрода. Сопротивление ХСЭ не должно быть более 3,0 кОм

Заполнение электрода производят не реже одного раза в 2 недели.

Хранят электроды в насыщенном растворе хлорида калия.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Раствор буры концентрации 0,05 моль/дм^3

Для приготовления 100,0 см^3 раствора буры концентрации 0,05 моль/дм^3 берут навеску буры ($Na_2B_4O_7{\cdot}10\,H_2O$) массой 1,907 г с точностью до 0,001 г, вносят в мерную колбу объемом 100,0 см^3. Добавляют 30 – 40 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают для растворения. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.4.2 Боратный буферный раствор с pH 8,5

Для приготовления по ГОСТ 4919.2 боратного буферного раствора с pH 8,5 в мерную колбу вместимостью 200 см^3 пипеткой вносят 130,5 см^3 раствора буры концентрации 0,05 моль/дм^3, добавляют 30 – 40 см^3 соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят до метки соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3 и перемешивают.

8.4.3 Раствор лимонной кислоты концентрации 100,0 г/дм^3

Для приготовления исходного раствора лимонной кислоты концентрации 100,0 г/дм^3 навеску лимонной кислоты 10,000 г, взятую с точностью до 0,002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 25 – 30 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.4.4 Раствор лимонной кислоты концентрации 10,0 г/дм^3

Для приготовления разбавленного (1:10) раствора лимонной кислоты (10,0 г/дм^3) 10,0 см^3 исходного раствора лимонной кислоты концентра-

ции 100,0 г/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 30 – 40 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.4.5 Раствор сульфата меди концентрации 0,1 моль/дм^3

Для приготовления 100,0 см^3 раствора сульфата меди концентрации 0,1 моль/дм^3 берут навеску $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ массой 2,495 г с точностью до 0,001г, вносят в мерную колбу объемом 100,0 см^3. Добавляют 30 – 40 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.4.6 Раствор сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3

Для приготовления раствора сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3 исходный раствор сульфата меди по 8.4.5 разбавляют в 2 раза. Для этого в колбу объемом 100,0 см^3 вносят 50,0 см^3 раствора сульфата меди концентрации 0,1 моль/дм^3, добавляют 30 – 40 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.4.7. Насыщенный раствор хлорида калия (для заполнения электрода сравнения)

Для приготовления насыщенного раствора хлорида калия хлористый калий растворяют в бидистиллированной воде до насыщения.

8.4.8 Соляную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная соляная кислота должна быть концентрации не менее 6 моль/дм^3.

8.4.9 Раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3

Для приготовления раствора соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 33,3 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 6 моль/дм^3, затем доводят объем раствора бидистиллированной водой до метки.

8.4.10 Раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3

Для приготовления раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 5,0 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3, добавляют 30 – 40 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Затем доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.11 Раствор гидроксида натрия концентрации 3,5 моль/дм^3

Для приготовления раствора гидроксида натрия концентрации 3,5 моль/дм^3 берут навеску гидроксида натрия 14,00 г с точностью до 0,02 г и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 30 – 40 см^3 **дистиллированно**й воды и тщательно перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят **дистиллированной** водой до метки и перемешивают.

8.4.12 Насыщенный раствор хлорида натрия (для подготовки к работе ионообменной колонки)

Для приготовления насыщенного раствора хлорида натрия хлористый натрий растворяют **дистиллированной** водой до насыщения.

8.4.13 Раствор калия роданистого концентрации 10,0 г/дм^3 (для подготовки к работе ионообменной колонки)

Для приготовления раствора калия роданистого концентрации 10,0 г/дм^3 навеску роданистого калия 1,0 г, взятую с точностью до 0,002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 25,0 – 30,0 см^3 **дистиллированной** воды и тщательно перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят **дистиллированной** водой до метки и перемешивают.

8.4.14 Раствор натрия гидроокиси концентрации 0,2 моль/дм^3 (для подготовки к работе ионообменной колонки)

Для приготовления раствора натрия гидроокиси концентрации 0,2 моль/дм^3 навеску натрия гидроокиси 0,8 г, взятую с точностью до 0,002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 25 – 30 см^3 **дистиллированной** воды и тщательно перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят **дистиллированной** водой до метки и перемешивают.

8.5 Подготовка анионообменной колонки

8.5.1 Подготовка анионообменной колонки

Подготовка анионообменной колонки проводится с целью отмывания анионита от неорганических низкомолекулярных примесей и зарядки анионита в нужную хлоридную форму.

Навеску анионита АВ-17-8 (мелкая фракция) массой 5,0 г, взятой с точностью до 0,2 г, помещают в стакан вместимостью 50 - 100 см^3, заливают 40 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и выдерживают 24 час при комнатной температуре. Раствор сливают и помещают часть набухшей смолы в колонку слоем высотой 100 – 150 мм. При полностью открытом кране колонки анионит промывают раствором соляной кислоты

концентрации 2,0 моль/дм^3 до полного удаления железа, следя, чтобы пузырьки воздуха не задерживались между зернами смолы. Наличие ионов железа контролируется с помощью реакции с калием роданистым: при добавлении к раствору, содержащему ионы Fe^{3+}, раствора калия роданистого концентрации 10 г/дм^3 появляется интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа(III).

Затем через колонку с анионитом пропускают **дистиллированную** воду до нейтральной среды, контролируя значения pH с помощью индикаторной бумаги.

Затем анионит в колонке промывают (примерно 50,0 см^3) раствором натрия гидроокиси концентрации 0,2 моль/дм^3 для удаления из смолы мономеров. После этого анионит вновь промывают **дистиллированной** водой до нейтральной реакции элюата (по индикаторной бумаге должно быть значение pH 6,0).

Для перевода анионита в активную хлоридную форму через колонку пропускают раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3 объемом 30 – 40 см^3 со скоростью 1 – 2 капли в секунду. Затем отмывают бидистиллированной водой (100 – 150 см^3) от избытка кислоты до нейтральной реакции элюата (по индикаторной бумаге значение pH 6,0). После этого анионит готов к работе.

8.5.2 Регенерация анионообменной колонки

Регенерацию анионообменной колонки проводят после подготовки пробы к измерению, т.е. по окончании отделения лимонной кислоты от сопутствующих кислот пробы, а также в случае получения неудовлетворительных результатов анализа (завышенных или заниженных результатов по контрольной пробе методом «введено-найдено»).

Анионит регенерируют промыванием **дистиллированной** водой до слабокислой реакции промывной жидкости (по индикаторной бумаге значение pH 5,0), затем пропусканием 100,0 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

После чего колонку отмывают бидистиллированной водой (100 – 150 см^3) от избытка кислоты до нейтральной реакции элюата (по индикаторной бумаге значение pH 6,0). После этого анионит вновь готов к работе.

Хранят колонку с анионитом, залив смолу бидистиллированной водой.

8.6 Подготовка проб

Для анализа используют две параллельные пробы.

Для подготовки проб берут анализируемую пробу вина или виноматериала объемом 10,0 $см^3$ ($V_{пр}$) с помощью пипетки с точностью до 0,01 $см^3$, подщелачивают 0,02 - 0,05 $см^3$ раствора натрия гидроокиси концентрации 3,5 моль/$дм^3$ до pH 4 - 5 (значение pH контролируют с помощью индикаторной бумаги). После этого пробу вносят в колонку с подготовленным по разделу 8.5 к работе анионитом и пропускают со скоростью 1 капля в секунду. Элюат собирают в отдельную емкость и выливают. Затем промывают колонку с такой же скоростью бидистиллированной водой объемом 100 $см^3$. Затем связанную с анионитом лимонную кислоту элюируют со скоростью 1 капля в секунду раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/$дм^3$ объемом 20,0 $см^3$. Элюат подготовленной пробы собирают в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$ и доводят бидистиллированной водой до метки ($V_{эл}$). Из отобранного элюата подготовленной пробы для потенциометрического титрования с помощью пипетки отбирают аликвоту объемом 5,0 – 10,0 $см^3$ ($V_{ал}$) с точностью до 0,01 $см^3$.

Аналогично готовят вторую параллельную пробу.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Иономер ИК-1 или другое средство измерения должно быть предварительно подготовлено к работе в соответствии с «Руководством пользователя».

При выполнении потенциометрических измерений с использованием иономера или другого средства измерения по 7.1 для определения массовых концентраций лимонной кислоты выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры измерений по 9.1;
- проводят проверку работы электрохимической ячейки по 9.2;
-проводят измерения при анализе подготовленной пробы по 9.3.

9.1 Установка параметров измерения

Режимы выполнения измерений выбирают в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации прибора или паспорта.

9.2 Проверка работы электрохимической ячейки при определении массовой концентрации лимонной кислоты

Проверка работы электрохимической ячейки заключается в проверке работы рабочего медного электрода.

Проверку медного электрода проводят:

- после обработки электрода раствором соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3 по 8.3.1;
- при неудовлетворительной повторяемости результатов анализа;
- после длительного перерыва в работе.

В чистый стаканчик объемом 50 см^3 вносят пипеткой или дозатором 0,20 см^3 раствора лимонной кислоты концентрации 10 г/дм^3, добавляют 1 каплю фенолфталеина и нейтрализуют раствором натрия гидроокиси концентрации 3,5 моль/дм^3 до появления малиновой окраски, после этого добавляют 2,0 см^3 боратного буфера pH 8,5 и добавляют 10 -15 см^3 бидистиллированной воды (чтобы раствор закрывал рабочую поверхность медного электрода). Поскольку при дальнейшем потенциометрическом титровании определяется не концентрация, а содержание (количество) лимонной кислоты, то объем раствора в стаканчике для титрования не имеет значения. Таким образом, получена контрольная проба с содержанием лимонной кислоты в аликвоте, равным 10 г/дм^3.

Затем помещают стаканчик с контрольной пробой на магнитную мешалку, опускают в стаканчик рабочий медный электрод, электрод сравнения и стержень магнитной мешалки. Включают мешалку и титруют раствор контрольной пробы добавлением по 0,01...0,02 см^3 раствора сульфата меди концентрации 0,1 моль/дм^3. Записывают объемы раствора сульфата меди, пошедшего на титрование ($V_{Cu^{2+}}$, см^3), и замеренные по потенциометру значения потенциалов (Е, мВ), установившиеся во времени.

Данные вносят в таблицу 2 (приведен пример титрования). Титруют до получения 3 - 4 значений после резкого возрастания потенциала (см. рис.1). Если вместо увеличения происходит резкое уменьшение потенциала, то необходимо заменить электрод сравнения или индикаторный электрод.

Далее рассчитывают $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ или ΔE и находят область максимума этих значений. При равных объемах добавляемого реагента, ΔV, можно упростить расчет, используя вместо $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ разность потенциалов ΔE.

Таблица 2. Пример записи и обработки значений аналитических сигналов

$V_{Cu^{2+}}$, см^3	0	0,02	0,04	0,8	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22
E, мВ	-14	-10	0	15	23	57	70	84	90	96	100
ΔE				8	34	17	14	6	6	4	

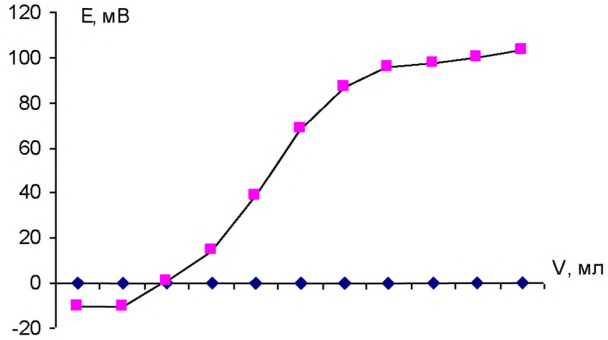


рис. 1 Кривая потенциометрического титрования лимонной кислоты

Объем точки эквивалентности ($V_{TЭ}$) рассчитывают как среднее арифметическое двух объемов рабочего раствора, между которыми находится максимум ΔE.

Например, по данным в таблице 2 имеем :

$$V_{Cu^{2+}} = V_{TЭ} = \frac{0{,}10 + 0{,}12}{2} = 0{,}11 \text{ см}^3$$

Концентрацию лимонной кислоты, которая на 99% находится в форме цитрат-ионов (C_{Citr}^{3-}) рассчитывают по формуле:

$$C_{Citr^{3-}} = \frac{V_{Cu^{2+}} \cdot C_{Cu^{2+}}}{V_{лимон.к-ты}} M_{лимон.к-ты}, \text{ г/дм}^3 \qquad (1)$$

где $V_{лимон.к-ты}$ - объем аликвоты лимонной кислоты, взятой для титрования, равный 0,2 см^3;

$V_{Cu^{2+}}$ - объем раствора сульфата меди в точке эквивалентности, равный 0,11 см^3;

$C_{Cu^{2+}}$ - концентрация сульфата меди, используемого для титрования, равная 0,1 моль/дм^3;

$M_{лимон.к-ты}$ - молярная масса лимонной кислоты, равная 192,13 г/моль для реактива безводной лимонной кислоты.

В данном примере получена концентрация лимонной кислоты $C_{Cit\,r}^{3-}$ равная:

$$C_{Citr^{3-}} = \frac{0,11 \cdot 0,1}{0,2} \cdot 192,13 = 10,54 \text{, г/дм}^3$$

Контрольный образец содержит количество лимонной кислоты в аликвоте, равное

C_{Citr}^{3-} =10,00 г/дм^3.

Работа медных электродов и электрохимической ячейки считается удовлетворительной при соответствии полученных результатов массовой концентрации лимонной кислоты с концентрацией введенной в пробу. При этом расхождение между результатом измерения и введенной концентрацией лимонной кислоты должно отличаться не более чем на 8%.

9.3 Измерения при анализе подготовленной пробы

В чистый стаканчик вносят пипеткой аликвоту подготовленной по 8.6 пробы объемом 5,0 – 10,0 см^3 с точностью до 0,01см^3. Добавляют 1 каплю фенолфталеина и нейтрализуют раствором натрия гидроокиси концентрации 3,5 моль/дм^3 до появления малиновой окраски, после чего добавляют 2,0 см^3 боратного буфера pH 8,5, и добавляют 10-15 см^3 бидистиллированной воды (чтобы раствор закрывал рабочую поверхность медного электрода). Стаканчик с раствором помещают на магнитную мешалку, опускают в стаканчик рабочий медный электрод, электрод сравнения и стержень магнитной мешалки. Включают мешалку и титруют раствор пробы неизвестной концентрации лимонной кислоты раствором сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3, проводя операции аналогично 9.2.1.

Титрование в области скачка титрования раствором сульфата меди проводят малыми объемами с постоянным значением V_{Cu}^{2+} (по 0,01 или 0,02 см^3), каждый раз записывают установившееся во времени значение потенциала (Е) в таблицу аналогично таблице 2 раздела 9.2.1. Титруют до получения 3 - 4 значений после резкого возрастания потенциала.

Рассчитывают точку эквивалентности ($V_{ТЭ}$) - объем раствора сульфата меди, пошедшего на титрование цитрат-ионов, как указано в 9.2.1 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

Вычисление «холостой» пробы можно не проводить, т.к. лимонная кислота не является основным загрязнителем реактивов.

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1 Расчет содержания лимонной кислоты в пробе

При использовании иономера ИК-1 или других средств измерения регистрацию и обработку результатов измерений и расчетов массовых концентраций лимонной кислоты в пробе (г/дм^3) выполняет оператор по формуле:

$$X_i = \frac{M_{лимон.к-ты} \cdot V_{эл} \cdot V_{Cu^{2+}} \cdot C_{Cu^{2+}}}{V_{пр} \cdot V_{ал}}, \text{ г/дм}^3 \qquad (2)$$

где X_i - содержание лимонной кислоты в анализируемой пробе, г/дм^3

$V_{Cu^{2+}}$ - объем раствора сульфата меди в точке эквивалентности, см^3;

$C_{Cu^{2+}}$ - концентрация раствора сульфата меди, равная 0,05 моль/дм^3.

$V_{пр}$ - объем пробы, равный 10,0 см^3,

$M_{лимон.к-ты}$ - молярная масса лимонной кислоты, равная 192,13 г/моль для реактива безводной лимонной кислоты,

$V_{ал}$ - объем аликвоты раствора подготовленной пробы, взятой для потенциометрического титрования, точный объем которой составляет от 5,0 до 10,0 см^3,

$V_{эл}$ - объем элюата, равный 25,0 см^3

Вычисления проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб, получают соответственно X_1 и X_2.

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами анализа двух параллельных проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, г/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), ***r***	Критическая разность, ***CR(4)***
Лимонная кислота	От 0,1 до 5,0 включ.	$0{,}14 \cdot \overline{X}$	$0{,}18 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (3)$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \qquad (4)$$

по таблице 3.

При выполнении условия (3) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе.

10.2.4 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше критической разности (***CR(4)***), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критической разности (***CR(4)***) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше ***CR(4)***, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76, МИ 2335 [1] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.2.5 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений.

10.3 Оформление результатов измерений

10.3.1 Результаты измерений оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

10.3.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией представляют в следующих видах:

$\left(\overline{X} \pm \Delta\right)$, г/дм^3, P=0,95,

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{Л}\right)$, г/ дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

$\pm \Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01.\delta \cdot \overline{X}, \qquad (5)$$

где δ - относительное значение показателя точности (характеристики погрешности) методики, приведенное в таблице 1.

Примечание 1. Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 11.3 и 11.4 настоящего документа.

11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

11.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) *проводят:*

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76, МИ 2335 [5] или по приложению А настоящего документа на методику.

11.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

11.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по РМГ 76, МИ 2335.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возглавляют на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

11.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

12.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 4, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, г/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Лимонная кислота	От 0,1 до 5,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.		

12.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Приложение А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по РМГ 60, МИ 2334 [6]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А.1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 3.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами (или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д.) при соблюдении условий и сроков хранения проб.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_{ЛК} = \left| \overline{X_1} - \overline{X_2} \right| \cdot \qquad (А.3)$$

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{Л} = 0{,}84 \cdot R, \qquad (А.4)$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 3,

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{ЛК} \le R_{Л} . \qquad (А.5)$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнения условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}' - \overline{X} - C \right| , \text{ где} \qquad (А.6)$$

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 3.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

С - величина добавки.

Примечание. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации компонента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_{Д} = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X'}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \text{ где} \qquad (А.7)$$

$\Delta_{л\overline{X'}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации компонента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

При установлении $\Delta_{П}$ можно использовать примечание в разделе 10.3 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$Кк \leq Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы с отсутствием данного компонента или малой концентрацией компонента, в которые введена точная концентрация искомого компонента (аттестованная характеристика – *С*). Компонент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *X* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

$$K_K = \left| \overline{X} - C \right| . \qquad (А.9)$$

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}0084 \cdot \delta \cdot C , \qquad (А.10)$$

где значение δ приведено в таблице 1.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-2540-87 Соляная кислота. Стандарт-титр

[2] ТУ 25-1173.103-84 Вода бидистиллированная. Технические условия

[3] ТУ 6-09-5360-88 Фенолфталеин. Технические условия

[4] ТУ 6 6-09-1181-76 Бумага индикаторная универсальная pH 1-14

[5] РМГ 76-2004, МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[6] РМГ 60-2003, МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ВНИИМС

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы"

119361, Москва, ул.Озерная, 46
Тел.: (495) 437 5577
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Факс:(495) 437 5666
Office.vniims@g23.relcom.ru
http: \gost.e-ecolog.ru

29.01.08 № 1035-37/16

На №

Проректору по НРиИ
ТПУ
В.А. Власову

634050, г. Томск-50,
пр. Ленина, 30, ТПУ

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик выполнения
измерений

Сообщаю порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений, аттестованных ФГУ «Томский ЦСМ», в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Приложение: по тексту в 1 экз. (1 лист)

Зам. директора В.А. Сковородников

Исп. Шаклеина Д.О.
437-37-01
gost.e-ecolog.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2008.04295**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/218 Волосы. МВИ массовой концентрации кальция методом амперометрического титрования.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/218 от 01.12.2006г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2008.04296**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/215 Вина виноградные, плодовые и виноматериалы. МВИ массовой концентрации лимонной кислоты методом потенциометрического титрования.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/215 от 01.12.2006г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2008.04297**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/220 Биообъекты (волосы). Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций марганца, сурьмы и висмута.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/220 от 08.12.2006г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

1. *Захарова Э.А.* – к.х.н., с.н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;
2. *Москалева М.* - аспирант Томского государственного университета
3. *Пикула* Н.П. - к.х.н., доцент каф. ФАХ ТПУ, эксперт Госстандарта по аккредитации аналитических лабораторий.

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(382-2) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru,

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru