МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора ГП «Центр эталонов, стандартизации и метрологии»

_____ В.П. Лобко
_____ 2000г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный санитарный врач Республики Беларусь, зам. министра здравоохранения

_____ В.И. Филонов
06 ___ 2000г.
№_____

# МЕТОДИКА
выполнения измерений концентраций стирола в водной и водно-спиртовых средах, имитирующих алкогольные напитки, методом газовой хроматографии

МВИ.МН 1401-2000

Директор БелНИСГИ, профессор
_____ М. Соколов
«___» _____ 2000г.

Минск 2000

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик:
Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт, отдел физико-химических исследований
Заведующий отделом Марусич Н.И.
(017) 284-13-73

**Авторы:**

Заведующий лабораторией хроматографических исследований, кандидат химических наук — В.Ф. Новицкий

Старший научный сотрудник — Т.В. Новицкая

Научный сотрудник — А.А. Пискун

Младший научный сотрудник — Т.А. Шидловская

**Рецензенты:**

Заведующий отделением профилактической токсикологии с лабораторией РЦГЭ МЗ РБ — П.И. Десятик

Заведующий лабораторией физико-химических исследований РЦГЭ МЗ РБ — В.В. Гулин

Старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований РНПЦ по ЭОК и БПП, к.х.н. — А.Л. Перцовский

**Ответственный за выпуск:**
Заведующий лабораторией хроматографических исследований БелНИСГИ — В.Ф. Новицкий

## АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций стирола в водной и водно-спиртовых средах, имитирующих алкогольные напитки, основана на концентрировании его в тетрахлорметан с последующим анализом получаемых экстрактов методом газожидкостной хроматографии с использованием фотоионизационного детектора.

Методика предназначена для центров санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, санитарных лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских работ, связанных с определением стирола.

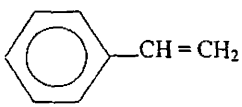
Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Введение.

Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб водной и водно-спиртовых вытяжек, имитирующих алкогольные напитки, для определения в них содержания стирола в пределах концентраций от 0.005 до 0.030 мкг/см$^3$ (мг/дм$^3$).

## 1. Краткая характеристика вещества

Химическое название: винилбензол, фенилэтилен.
Молекулярная масса 104.15. Брутто-формула $C_8H_8$.
Структурная формула:



Стирол - бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом с плотностью 0,9063 г/см$^3$. Температура плавления –30$^0$С. Температура кипения 145,2$^0$С. Температура испарения 10500 ккал/моль (25$^0$С). Хорошо растворим в одноатомных спиртах, кетонах, сложных и простых эфирах, сероуглероде, а также в алифатических, алициклических, ароматических и хлорированных углеводородах. Трудно смешивается с водой: при 40$^0$С вода растворяет до 0,05% стирола, а стирол в этих же условиях растворяет до 0,1% воды.

Химически стирол очень реакционноспособен из-за наличия в нем винильной группировки. Легко полимеризуется (иногда даже самопроизвольно). При нагревании и применении инициаторов процесс полимеризации протекает быстро и сопровождается образованием полистирола.

ДКМ стирола в модельных средах 0,01 мг/дм$^3$ (мкг/см$^3$).

## 2. Нормы погрешности

Настоящая МВИ обеспечивает получение результатов измерений концентрации стирола в вытяжках модельных растворов с суммарной погрешностью, не превышающей ±23% отн. при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне концентраций 0,005-0.03 мкг/см$^3$. В случае, если концентрация стирола в пробе полученной вытяжки превышает значение 0,03 мкг/см$^3$, проводят разбавление аликвоты пробы в соответствии с п.10.2. настоящей МВИ.

Нижний предел измерения концентрации в объеме анализируемого раствора стирола составляет 2,5 нг.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

3.1. Средства измерений.
Хроматограф газовый, оснащенный фотоионизационным детектором PID-19 с чувствительностью по бензолу 0.8 Кл/г — СКО высот пиков±1%

| | |
|---|---|
| Весы аналитические типа ВЛР-200, первого класса точности с погрешностью взвешивания не более ± 0,0001 г | ГОСТ 21104-88Е |
| Весы технические Т-200 с погрешностью взвешивания не более ± 0,01г | Завод весоизмерительных приборов (София, Болгария) |
| Меры массы, Г-2-210 | ГОСТ 7328-82 |
| Цилиндры мерные 1-500-2, 3-100-1, 3-50-2 | ГОСТ 1770-74 |
| Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2, 2-500-2 | ГОСТ 1770-74 |
| Пробирка градуированная П-1-10-0,1 ХС | ГОСТ 1770-74 |
| Пипетки 1-1-2-5, 1-1-2-2, 1-1-2-1 | ГОСТ 29227-91 |
| Микрошприц МШ-10 | ТУ 2-833-106 |
| Линейка измерительная с ценой деления 1мм, диапазоном измерения 0 – 150 мм | ГОСТ 427-75 |

3.2. Вспомогательные устройства.

| | |
|---|---|
| Колонка хроматографическая металлическая 300 х 0,3 см | ГОСТ 22056-76 |
| Печь муфельная | ГОСТ 13474-79 |
| Испаритель ротационный ИР-1М | ТУ 25-11-917-76 |
| Аппарат из термостойкого стекла для перегонки жидкостей, состоящий из следующих частей: | |
| а) колба круглодонная с номинальной вместимостью 100 мл ГКУ-2-1-100-29/32ТС | ГОСТ 25336-82 |
| б) насадка Н1 29/32-14/23ТС | ГОСТ 25336-82 |
| в) алонж АКП 14/23-14/23ТС | ГОСТ 25336-82 |
| г) холодильник ХПТ 1-200-14/23ТС | ГОСТ 25336-82 |
| д) термометр КШ 14/23 с пределами измерений 0 - 200$^0$С | ГОСТ 28498 |
| е) колба КН-1-50-29/32 | ГОСТ 25336-82 |
| ж) плитка электрическая | ГОСТ 306-58 |
| з) штатив лабораторный любой конструкции | ТУ 64-1-707-80 |
| Набор сит «Физприбор» (сита №№ 30 и 40) | ТУ 260-09-262-69 |
| Часы песочные 5,10 минут | ГОСТ 251138-84 |
| Колбы КН-1-500-29/32 | ГОСТ 25336-82 |
| Делительные воронки ВД-3-250, ВД-3-1000 | ГОСТ 25336 |
| Тигель кварцевый, вместимостью 100 см$^3$ | ГОСТ 19908 |

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

3.3. Материалы и реактивы.

| | |
|---|---|
| Стирол, ч., перегнанный | ГОСТ 10003-90 |
| Тетрахлорметан, ос.ч. | ТУ 6-09-32-19-84 |
| Хлороформ, х.ч. | ГОСТ 20015-88 |
| Этиловый спирт, ректификат | ГОСТ 5962-67 |
| Натрия хлорид, ч.д.а. | ГОСТ 4233-77 |
| Азот газообразный, ос.ч. в баллоне с редуктором | ГОСТ 9293-74 |
| Твердый носитель хроматон N-AW (0,16 - 0,20 мм) | Чехия |
| Жидкая фаза ПЭГ-20 000 | Германия |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709-72 |

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, по квалификации не уступающие указанным в методике.

## 4. Метод измерений

Измерение концентрации стирола в вытяжках основано на экстракции стирола из водной или водно-спиртовых модельных сред в тетрахлорметан в присутствии NaCl с последующим газохроматографическим определением на металлической колонке длиной 3 м внутренним диаметром 0,3 см, заполненной хроматоном N-AW, зернением 0,16 – 0,20 мм, с 10 % ПЭГ-2000, используя фотоионизационный детектор.

Определению не мешают формальдегид, метанол, дибутилфталат, диоктилфталат и другие вещества, выделяющиеся при деструкции полимерных материалов.

## 5. Требования безопасности

К проведению работ по выполнению измерений концентраций стирола в водно-спиртовых вытяжках из пищевого полистирола допускаются лица, изучившие правила по технике безопасности, предусмотренные инструкцией "Основные правила безопасной работы в химической лаборатории".-М., Химия, 1979г., а также инструкцию по эксплуатации газового хроматографа. Оператор должен быть подробно ознакомлен со специфическими свойствами стирола и действием его на организм.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019.-79 и инструкции по эксплуатации прибора.

## 6. Требования к квалификации оператора

К работе по выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица со специальным химическим образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории, на газовом хроматографе, а также изучившие настоящую методику.

## 7. Условия выполнения измерений

7.1. Процессы приготовления растворов и обработки проб вытяжек проводят в нормальных условиях при:

- температуре окружающего воздуха $(20\pm5)^0$С;
- атмосферном давлении 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);
- влажности воздуха при температуре $25^0$С не более 80%.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

## 8. Подготовка к выполнению измерений

8.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики прибора, приготовление вытяжек, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.2. Приготовление насадки для разделительной колонки, заполнение колонки и подготовка ее к работе.

Предварительно 40 г твердого носителя хроматона N-AW, помещенного в кварцевый тигель, прокаливают в муфельной печи при $800^0$С в течение 6 часов. После охлаждения до комнатной температуры проводят отсеивание на ситах № 30 и 40, отбирая фрак-

пию 0.16-0.20 мм. 15 г указанной фракции прокаленного сорбента помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, куда добавляют раствор жидкой фазы ПЭГ-20 000 в хлороформе в количестве 10% ее от массы носителя. Содержимое колбы тщательно перемешивают и настаивают в течение 1 часа. Затем хлороформ полностью отгоняют на ротационном испарителе и высушивают полученную насадку здесь же под вакуумом путем нагревания ее и перемешивания при температуре водяной бани $80^0$С.

Перед заполнением насадочную металлическую колонку последовательно промывают раствором соды, горячей водой, спиртом и эфиром, а затем высушивают в шкафу при температуре $100\pm5^0$С до полного улетучивания растворителей. Приготовленной ранее насадкой заполняют под вакуумом колонку, устанавливают ее в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и продувают азотом с расходом 20-30 $см^3$/мин сначала при программировании температуры от 40 до $180^0$С, со скоростью $2^0$С/мин, а затем в изотермическом режиме при $180^0$С в течение 8 часов. Подготовленную таким образом колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют при $90^0$С до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 час при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

8.3. Приготовление растворов.

8.3.1. Растворы этилового спирта в воде с объемными концентрациями 20 и 40%, предназначенные для использования в качестве растворителей для приготовления градуировочных растворов или модельных сред при исследовании полистирола, готовят в конических колбах вместимостью 500 $см^3$ с притертыми пробками, смешивая 96,5%-ный спирт-ректификат и дистиллированную воду в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Приготовление водно-спиртовых растворов

| Номер водно-спиртового раствора | Объемное содержание спирта в растворе, % | Объем 96,5%-ного спирта-ректификата, $см^3$ | Объем дистиллированной воды, $см^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 104 | 396 |
| 2 | 40 | 208 | 292 |

8.3.2. Очистка водно-спиртовых растворов.

Перед использованием вышеуказанных водно-спиртовых растворов необходимо проверить их на чистоту. Для этого каждый из приготовленных растворов помещают в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ тетрахлорметана и интенсивно встряхивают в течение 5 минут. После разделения содержимого воронки на два слоя, нижний тетрахлорметановый слой отделяют и его аликвоту в 5 мкл хроматографируют при условиях п.8.4.2. Полученные экстракты не должны содержать примеси, пик которой на хроматограммах совпадал бы с пиком определяемого стирола. В случае появления такого пика на хроматограммах, проэкстрагированный ранее водно-спиртовой раствор (или растворы) следует подвергнуть повторной экстракции, использовав для этой цели еще 15 $см^3$ тетрахлорметана. Удостоверившись в отсутствии на хроматограммах повторных экстрактов пика мешающего соединения, можно использовать, очищенные таким образом, растворы в дальнейшем.

8.3.3. Очистка стирола путем его перегонки.

В перегонную колбу собранного аппарата для перегонки жидкости вносят 25 $см^3$ стирола, помещают три кусочка пемзы (в качестве центров кипения) и нагревают на электрической плитке до начала перегонки жидкости. В первый сборник аппарата для перегонки собирают головную фракцию стирола, кипящую до $145^0$С, которую отбрасывают. Затем во второй сборник собирают основную фракцию стирола, кипящую в интервале температур от 145 до $145,2^0$С, аликвоту которой незамедлительно используют для приготовления стандартного раствора № 1 согласно п. 8.3.4.

8.3.4. Стандартный раствор № 1.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, заполненную наполовину 96,5%-ным спиртом-ректификатом, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,0001 г. Затем в колбу добавляют 1 каплю свежеперегнанного стирола, закрывают колбу и повторно взвешивают. Навеска стирола определяется разностью между вторым и первым взвешиваниями содержимого колбы. Объем полученного раствора доводят до метки тем же этиловым спиртом. Приготовленный таким образом раствор обычно имеет концентрацию стирола в интервале 1700-2100 $мкг/см^3$. Точную концентрацию стирола в приготовленном растворе находят по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{V}, \text{ где} \qquad (1)$$

C - концентрация стандартного раствора стирола (№ 1), $мкг/см^3$;
$m_1$ - масса колбы со спиртом без стирола, г;
$m_2$ – масса колбы со спиртом и стиролом, г;
V - объем мерной колбы, $см^3$.

Стандартный раствор стирола № 1 устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 15 дней.

8.3.5. Стандартный раствор № 2, с концентрацией стирола 5 $мкг/см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, заполненную наполовину 96,5%-ным спиртом-ректификатом, вносят пипеткой стандартный раствор стирола № 1, объем которого находят по формуле:

$$V_{исх} = \frac{V_1 \times C_2}{C_{исх}} = \frac{100 \times 5}{C_{исх}}, \text{ где} \qquad (2)$$

$V_{исх}$ - объем стандартного раствора № 1, $см^3$;
$C_{исх}$ - концентрация стирола в стандартном растворе № 1, $мкг/см^3$;
$C_2$ - концентрация стирола в стандартном растворе № 2, $мкг/см^3$.

Объем полученного раствора доводят до метки исходным спиртом-ректификатом. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 15 дней.

8.3.6. Приготовление градуировочных растворов.

Для получения градуировочных данных используют серию не менее чем из пяти градуировочных растворов, один из которых должен иметь близкую концентрацию к нижней границе диапазона определяемых концентраций.

В пять мерных колб вместимостью 500 $см^3$ каждая с номерами 1, 2, 3, 4 и 5 помещают с помощью пипеток вместимостью 1,0; 2,0 или 5,0 $см^3$ соответственно 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и 3.0 $см^3$ стандартного раствора стирола № 2 и доводят объемы получаемых растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Концентрация стирола в полученных градуировочных растворах составляет соответственно 0,005; 0,0075; 0,01; 0,015 и 0,03 мкг/$см^3$. Аналогичным образом готовят еще 4 серии таких же растворов стирола.

8.4. Определение градуировочных характеристик
(градуировочных коэффициентов).

8.4.1. Получение экстрактов градуировочных растворов.

Для получения тетрахлорметановых экстрактов каждого градуировочного раствора в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ вносят цилиндром 100 $см^3$ приготовленного градуировочного раствора стирола (п.8.3.6.), добавляют пипеткой 1 $см^3$ тетрахлорметана и всыпают 0,2±0,01 г кристаллического хлорида натрия. Воронку энергично встряхивают 5 минут, после чего дают отстояться до полной фиксации границы раздела двух жидкостей. Затем 5 $см^3$ содержимого нижней части воронки (тетрахлорметановый экстракт с небольшим количеством градуировочного раствора в качестве затвора) медленно сливают в пробирку вместимостью 10 $см^3$. Из нижнего слоя содержимого прибирки микрошприцем отбирают аликвоту объемом 6-7 мкл тетрахлорметанового экстракта, из которых 5 мкл вводят в испаритель хроматографа.

8.4.2. Получение градуировочных данных.

Полученные экстракты каждого из градуировочных растворов всех пяти серий анализируют не менее 2 раз, начиная с самой низкой концентрации стирола при следующем режиме хроматографирования:

| | |
|---|---|
| Температура термостата колонки | $90^0$C |
| Температура испарителя | $150^0$C |
| Температура детектора | $180^0$C |
| Скорость потока газа-носителя (азота, ос.ч.) | 30 мл/мин |
| Скорость движения диаграммной ленты | 300 мм/час |
| Объем вводимой пробы | 5 мкл |
| Время удерживания стирола | 5 мин |
| Шкала электрометра | $16 \times 10^{-12}$A |

Измеряют высоты пиков стирола. Из двух параллельных замеров хроматографических пиков вычисляют его среднюю величину $h_i$.

Для установления градуировочной характеристики сначала вычисляют среднее значение высоты пика ($h_{ср.}$), измеренное в пяти сериях для каждой концентрации раствора стирола по формуле:

$$h_{ср.} = \frac{\sum_{i=1}^{5} h_i}{5} \qquad (3)$$

Затем определяют наклон градуировочного графика с помощью градуировочного коэффициента прибора, который вычисляют по формуле:

$$a_i = \frac{C}{h_{ср.}}, \text{ где} \qquad (4)$$

$a_i$ - градуировочный коэффициент прибора по стиролу, мкг/мм;
$h_{ср.}$ - высота хроматографического пика стирола, мм;
С - содержание стирола в 1 см$^3$ тетрахлорметана, мкг.

Таким образом получают 5 значений величины $a_i$, а затем находят ее среднюю величину по формуле:

$$a_{ср.} = \frac{\sum_{i=1}^{5} a_i}{5} \qquad (5)$$

Градуировочный коэффициент прибора можно рассчитать методом наименьших квадратов.

## 9. Отбор и подготовка проб

Условия приготовления вытяжек осуществляют в соответствии с Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами (№ 880-71), согласно которой модельными средами, имитирующими алкогольные напитки являются дистиллированная вода, 20%-и 40%-ные растворы водного спирта. Для приготовления вытяжек каждой модельной средой заливается по 2 пробы исследуемого образца материала. После соответствующей экспозиции сливаются полученные вытяжки одного вида модельной среды и отбираются по две пробы полученной усредненной вытяжки, объемы каждой из которых составляют 100 см$^3$.

## 10. Выполнение измерений

При выполнении измерений концентраций стирола в вытяжках, на основе водной и водно-спиртовых сред, из полимера выполняют следующие операции:

10.1. Обработку вытяжек, приготовленных по п. 9, и их подготовку к хроматографированию осуществляют по аналогии с градуировочными растворами (см. п.8.4.1.).

10.2. Анализ 5 мкл полученного тетрахлорметанового экстракта вытяжки, введенного в испаритель хроматографа, проводят в соответствии с п. 8.4.2. настоящей методики. Экстракт каждой пробы хроматографируют не менее двух раз. Измеряют высоты пиков на хроматограмме и рассчитывают их среднюю величину для каждой пробы аналогично п. 8.4.2.

В случае, когда концентрация стирола в пробе превысит значение 0,03 мкг/см$^3$, осуществляют разбавление аликвоты полученной пробы исходной модельной средой.

Для разбавления вытяжки в пять раз, 5 см$^3$ исследуемой пробы пипеткой 2-5-2 переносят в мерную колбу 2 -25-2 и доводят объем раствора исходной модельной средой до метки, раствор перемешивают. Обработку полученного раствора вновь проводят по п.8.4.1.

Разбавление учитывают в формуле расчета.

## 11. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию стирола в водной или водно-спиртовой вытяжке ($C_1$, мкг/см$^3$ или мг/дм$^3$) рассчитывают по формуле:

$$C_1 = \frac{a \times h \times K}{100}, \quad \text{где} \quad (6)$$

h - высота пика стирола, мм;
a - градуировочный коэффициент по стиролу, мкг/мм;
K - коэффициент разбавления вытяжки:
100 – объем пробы, взятой для анализа, см$^3$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений ($C_1$ и $C_2$), расхождение между которыми не должно превышать 39%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{ср} \pm \Delta МВИ, \quad (7) \quad \text{где} \quad C_{ср} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \quad (8)$$

а Δ - погрешность измерения, равная 23 %, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{ср}}{100} \quad (9)$$

## 12. Контроль погрешности МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций стирола в водной и водно-спиртовых вытяжках методом газожидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочной характеристики, сходимости результатов параллельных измерений, воспроизводимости результатов КХА, точности результатов анализов.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций стирола в водной и водно-спиртовых вытяжках

| Норматив сходимости результатов параллельных определений d, % | Норматив воспроизводимости результатов КХА D, % | Точность результатов анализа К, % |
|---|---|---|
| 39 | 29 | 23 |

12.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочной характеристики – градуировочные растворы, приготовленные по п. 8.3.6, для контроля сходимости и воспроизводимости – пробы модельных растворов, содержащие стирол.

12.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене основных реактивов, но не реже одного раза в месяц. При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание стирола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждой из используемой для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \le 8{,}9\ \% \qquad (10)$$

X – концентрация стирола контрольного измерения, мг/дм$^3$;

C – известная концентрация градуировочной смеси стирола, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм$^3$;

8,9 – погрешность градуировочной характеристики для стирола, %;

Если величина расхождения (A) превышает 8,9 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов смеси для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 8.4.

12.3. Сходимость результатов определения ($d_k$) концентраций стирола проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений с нормативом сходимости результатов параллельных определений (d). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_k = X_1 - X_2 \le d, \qquad (11) \qquad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{ср}} \qquad (12), \quad \text{где}$$

d – норматив сходимости (табл. 3);

$X_1, X_2$ – результаты параллельных определений, мг/дм$^3$.

Если $d_k \le d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений при рабочих измерениях и контрольном измерении.

Если $d_k > d$, то рабочая или котрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительных результатам, и устранить их.

12.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2 – 3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры $D_1$, равного расхождению двух результатов измерений - первичного ($\overline{X}_1$) и повторного ($\overline{X}_2$) – содержания стирола в одной и той же рабочей пробе модельного раствора с нормативом воспроизводимости D (табл. 3).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или в разные дни. $D_1$ рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \qquad (13), \qquad D_{1\%} = \frac{D_1 \times 100}{X_{ср}} \qquad (14), \quad \text{где}.$$

$\overline{X}_1$ - первичный результат измерения рабочей пробы;

$\overline{X}_2$ - повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если $D_1 \leq D$, то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $D_1 > D$, контроль повторяют. Пр повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.5. ВОК точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы модельных растворов и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций стирола согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки градуировочной смеси ($X_{пр.доб}$) концентрацией $C_{доб}$ в исходную пробу вытяжки. Разница ($K_к$) между найденной / $X_{пр.доб} - X_{пр}$ / и введенной ($C_{доб}$) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности К (табл. 3).

$$K_к = / X_{пр.доб} - X_{пр} - C_{доб} / < K \qquad (15)$$

Если для расчета используются относительные значения погрешностей Δ, то относительное значение $K_к$ рассчитывается по формуле:

$$K_{к\,отн.} = \frac{K_к \times 100}{C_{доб}} \qquad (16)$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб модельных растворов, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если / $K_к$ /< K.

Если / $K_к$ /> K, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой рабочей пробы модельного раствора. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

gost.e-ecolog.ru