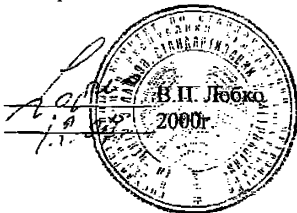


МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СОГЛАСОВАНО

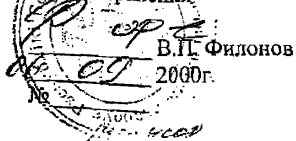
Зам. директора ГП «Центр  
эталонов, стандартизации  
и метрологии»



УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный  
санитарный врач  
Республики Беларусь,

зам. министра  
здравоохранения

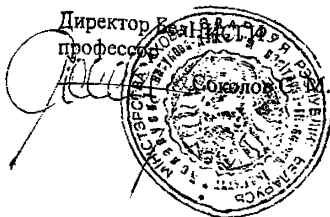


МЕТОДИКА

выполнения измерений концентраций  
дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ)  
в водной и в водно-спиртовых средах, имитирующих  
алкогольные напитки, методом  
газовой хроматографии

МВИ.МН 1402-2000

Директор Б.И.Астафьев  
профессор



Минск 2000

**Учреждение-разработчик:**

Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт, отдел физико-химических исследований

Заведующий отделом Марусич НИ.

(017) 284-13-73

**Авторы:**

Заведующий отделом физико-химических исследований,  
кандидат химических наук

Н.И. Марусич

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований,  
кандидат химических наук

В.Ф. Новицкий

Старший научный сотрудник

Т.В. Новицкая

Научный сотрудник

А.А. Пискун

**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 дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ) в водной и водно-спиртовых средах, имитирующих алкогольные напитки, основана на анализе их толуольных экстрактов методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов.

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

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб водной и водно-спиртовых сред, имитирующих алкогольные напитки, для определения в них концентраций дибутилфталата в пределах от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> и диоктилфталата от 1,0 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup>.

### 1. Краткая характеристика веществ

Дибутилфталат (дибутиловый эфир фталевой кислоты, ДБФ)

$C_{16}H_{22}O_4$

М.м. 278,4

Бесцветная маслянистая жидкость без запаха.  $T_{кип.} 340^{\circ}C$ ,  $T_{пл.} -35^{\circ}C$ . Плотность при  $25^{\circ}C$  - 1,047-1,050 г/см<sup>3</sup>. Хорошо растворим в органических растворителях, в воде - 0,1%.

Малотоксичен, вызывает раздражение слизистых оболочек.

Допустимые количества миграции (ДКМ) дибутилфталата - 0,25 мг/дм<sup>3</sup>

Диоктилфталат (диоктиловый эфир фталевой кислоты, ДОФ)

$C_{24}H_{38}O_4$

М.м. 390,64

Бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом.  $T_{кип.} 229^{\circ}C$  при 4,5 мм.рт.ст.,  $T_{пл.} -40^{\circ}C$ . Плотность при  $20^{\circ}C$  - 0,9780 г/см<sup>3</sup>. Растворим в петролейном эфире, бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде, этиловом спирте, бензоле, толуоле. Нерастворим в воде.

ДКМ диоктилфталата - 2,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Оба вещества широко применяются в качестве пластификаторов при изготовлении полимеров.

### 2. Нормы погрешности

Методика выполнения измерений дибутилфталата в модельных средах обеспечивает получение результатов измерений с суммарной погрешностью, не превышающей  $\pm 19\%$  для ДБФ и  $\pm 16\%$  для ДОФ при доверительной вероятности 0,95. Диапазон измерения концентраций 0,1-0,5 мг/дм<sup>3</sup> для ДБФ и 1,0-4,0 мг/дм<sup>3</sup> для ДОФ. Нижний предел измерения концентраций в объеме анализируемого раствора: для ДБФ - 0,2 нг; для ДОФ 2,0 нг. При условиях выполнения измерений, указанных в МВИ, достигается 100% селективность по каждому соединению.

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

3.1. При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы:

3.2. Средства измерений.

Хроматограф газовый с детектором по захвату электронов с чувствительностью по линдану $3 \times 10^{-13}$ г/с.	СКО высот пиков $\pm 1\%$
Весы аналитические ВЛР-200М, класс точности 2	ГОСТ 24104-80
Весы технические Т-200 Завод весоизмерительных приборов (София, Болгария)	
Меры массы, Г-2-210	ГОСТ 7328-82
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-10	ГОСТ 29227-91
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2	ГОСТ 1770-74

Пробирки П-2-15-14/23ХС	ГОСТ 1770-74
Цилиндр мерный 3-100-2	ГОСТ 1770-74
Линейка измерительная с ценой деления 1мм, диапазоном измерения 0 – 150 мм	ГОСТ 427-75

### 3.3. Вспомогательные устройства.

Колонка хроматографическая стеклянная (100 x 0,3)

Насос водоструйный

ГОСТ 25336-82

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

### 3.4. Реактивы.

Хроматон N-AW-DMCS (зернением 0,16-0,20 мм) с 5% SE-30 США

Дибутилфталат, хч

ГОСТ 8728-77

Диоктилфталат, хч

ГОСТ 8728-77

Азот, осч

ГОСТ 9293-74

Этиловый спирт ректификованный

ГОСТ 5962-67

Толуол, хч

ГОСТ 5789-78

Натрия хлорид, ч

ГОСТ 4233-77

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709-72

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

## 4. Метод измерений

Измерение концентраций ДБФ (ДОФ) в модельных средах основано на перегонке вещества из водных, водно-спиртовых модельных сред в толуол, с последующим газохроматографическим разделением на стеклянной колонке 1 м, заполненной Хроматоном N-AW-DMCS (зернением 0,16-0,20 мм) 5% SE-30 с применением детектора по электронному захвату.

Определению не мешают стирол, формальдегид, метанол и вещества, выделяющиеся совместно с пластификаторами при деструкции полимерных материалов.

## 5. Требования безопасности

При выполнении измерений концентрации ДБФ в модельных средах соблюдают требования безопасности, изложенные в инструкции "Основные правила безопасной работы в химических лабораториях". М.: Химия, 1979г. и инструкцию по эксплуатации газового хроматографа.

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

## 6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица имеющие высшее и среднее специальное образование, изучившие работу на газовом хроматографе и настоящую методику.

## 7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $84,0 - 106,7$  кПа;
- влажность воздуха при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  не более 80%.

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической эксплуатацией 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, отбор и подготовка проб к измерениям.

### 8.2. Подготовка измерительной аппаратуры.

Стеклоянную колонку длиной 1 м промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, ацетоном и диэтиловым эфиром. Затем колонку высушивают в токе воздуха.

В колонку со стороны, подключаемой к детектору вкладывают тампон стекловаты и присоединяют этот конец колонки к водоструйному насосу. Постукивая по колонке, заполняют ее через воронку готовой насадкой - силанизированным хроматоном N-AW-DMCS с 5% SE-30. Насадку закрепляют в колонке вторым тампоном стекловаты.

Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают азотом с расходом  $20-30$  см<sup>3</sup>/мин сначала при программировании температуры от  $50$  до  $250^{\circ}\text{C}$ , со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а затем в изотермическом режиме при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и кондиционируют при  $200^{\circ}\text{C}$  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. Основные стандартные растворы № 1 для ДБФ и № 3 для ДОФ с концентрацией приблизительно  $1000$  мкг/см<sup>3</sup> в спирте.

Мерную колбу вместимостью  $50$  см<sup>3</sup> с  $10-15$  см<sup>3</sup> этилового спирта взвешивают на аналитических весах с точностью до  $0,00015$  г. Используя пипетку на  $1$  см<sup>3</sup> или стеклянный капилляр, вносят в нее несколько капель ДБФ (ДОФ) - приблизительно  $0,05$  см<sup>3</sup>. Колбу заново взвешивают с той же точностью. Раствор в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Точную концентрацию ДБФ (ДОФ) в растворе ( $C$ , мкг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{V} \quad (1), \quad \text{где} \quad \begin{array}{l} m_1 - \text{вес колбы со спиртом без вещества, г;} \\ m_2 - \text{вес колбы со спиртом и веществом, г;} \\ V - \text{объем мерной колбы, см}^3. \end{array}$$

Основные стандартные растворы устойчивы при хранении в мерных колбах в холодильнике в течение 6 месяцев.

8.3.2. Рабочий стандартный раствор № 2 с концентрацией ДБФ  $10$  мкг/см<sup>3</sup> готовят из основного стандартного раствора № 1, объем которого ( $V_{\text{ДБФ}}$ ) рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{ДБФ}} = \frac{10 \times 100}{C} \quad (2),$$

где 10 – заданная концентрация, мкг/см<sup>3</sup>;  
 100 – объем мерной колбы, см<sup>3</sup>;  
 C – точная концентрация основного стандартного раствора № 1, мкг/см<sup>3</sup>.

Рассчитанный объем основного стандартного раствора № 1 ( $V_{\text{ДБФ}}$ ) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, объем в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение месяца в холодильнике.

8.3.3. Рабочий стандартный раствор № 4 с концентрацией ДОФ 100 мкг/см<sup>3</sup> готовят из основного стандартного раствора № 3, объем которого ( $V_{\text{ДОФ}}$ ) рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{ДОФ}} = \frac{100 \times 100}{C} \quad (3)$$

где 100 – заданная концентрация ДОФ, мкг/см<sup>3</sup>;  
 100 – объем мерной колбы, см<sup>3</sup>;  
 C – точная концентрация основного стандартного раствора № 3, мкг/см<sup>3</sup>.

Рассчитанный объем основного стандартного раствора № 3 ( $V_{\text{ДОФ}}$ ) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью на 100 см<sup>3</sup>, объем в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение месяца в холодильнике.

#### 8.3.4. Приготовление градуировочных растворов ДБФ.

0,1; 0,2; 0,25; 0,4 и 0,5 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора № 2 пипеткой на 1 см<sup>3</sup> помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью на 15 см<sup>3</sup>, доводят объем в пробирке до 10 см<sup>3</sup> водой дистиллированной. Концентрация ДБФ в растворе составляет соответственно 0,1; 0,2; 0,25; 0,4; 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.

#### 8.3.5. Приготовление градуировочных растворов ДОФ.

0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4 см<sup>3</sup> стандартного раствора № 4 пипеткой на 1 см<sup>3</sup> помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 15 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до 10 см<sup>3</sup>. Концентрация ДОФ в растворе соответственно 1; 2; 2,5; 3; 4 мкг/см<sup>3</sup>.

#### 8.4. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика от концентрации вещества в растворе, устанавливают по пяти сериям из пяти растворов. В пробирки с градуировочными растворами (п.8.3.4. или 8.3.5.) всыпают по 0,1–0,2 г хлорида натрия ивливают пипеткой по 1 см<sup>3</sup> толуола, закрыв пробирку пробкой, энергично встряхивают ее в течение 3–5 мин. После четкого расслаивания двух растворов в пробирке хроматографируют верхний толуольный слой, беря ее аликвоту, в соответствии со следующими условиями:

Температура испарителя	250 <sup>0</sup> С
Температура детектора	230 <sup>0</sup> С
Температура термостата колонок	210 <sup>0</sup> С
Расход газа-носителя азота	30 см <sup>3</sup> /мин
Объем вводимой пробы	2 мкл
Скорость протяжки ленты самописца	0,6 см/мин
Время удерживания ДБФ	2 мин
Время удерживания ДОФ	7 мин

Каждый градуировочный раствор хроматографируют дважды.

Измеряют высоты пиков ДБФ (ДОФ). Из двух хроматографических пиков ДБФ (ДОФ) вычисляют его среднюю величину. Для установления градуировочной характери-

стики вычисляют среднее значение результатов пяти параллельных определений для каждого градуировочного раствора.

Наклон градуировочного графика для каждого вещества определяется градуировочным коэффициентом прибора, который вычисляют по формуле:

$$a_i = \frac{c}{h} \quad (4) \quad , \text{ где}$$

$a_i$  - градуировочный коэффициент, мкг/мм;

$c$  - содержание ДБФ (ДОФ) в 1 см<sup>3</sup> толуольного экстракта, мкг;

$h$  - высота пика ДБФ или ДОФ, мм.

Градуировочный коэффициент вычисляют по средним значениям пяти серий, каждая из которых состоит из пяти концентраций. Таким образом получают пять значений величины  $a_i$ , а затем находят ее среднюю величину по формуле:

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

В данном случае можно использовать метод наименьших квадратов. Градуировочный коэффициент определяется для ДБФ и ДОФ отдельно.

## 9. Отбор проб

В соответствии с Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 880-71 модельными средами, которые имитируют алкогольные напитки, являются дистиллированная вода, 20-%-ный спирт и 40-%-ный спирт. Каждой модельной средой заливается по две пробы исследуемого образца. После соответствующей экспозиции сливаются вытяжки одного вида модельной среды, отбирается по две пробы каждой усредненной вытяжки.

## 10. Выполнение измерений ДБФ (ДОФ)

Две пробы по 10 см<sup>3</sup> модельного раствора, приготовленного по п. 9, пипеткой на 10 см<sup>3</sup> вносят в пробирки вместимостью 15 см<sup>3</sup>; добавляют по 0,1-0,2 г хлорида натрия и по 1 см<sup>3</sup> толуола. Закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают в течение 3 – 5 мин. После разделения слоев 2 мкл верхнего толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа. Каждый раствор хроматографируют дважды. Измеряют высоту пиков ДБФ (ДОФ). Определяют среднюю величину хроматографического пика. Из одной пробы можно одновременно определять ДБФ и ДОФ, используя для расчета свой градуировочный коэффициент для каждого вещества.

## 11. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию ДБФ (ДОФ)  $C$  (мкг/см<sup>3</sup>, мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \times h}{10} \quad (6) \quad , \text{ где}$$

$h$  - высота пика ДБФ или ДОФ, мм;

$a$  - градуировочный коэффициент по ДБФ или ДОФ, мкг/мм;

10 - объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 20 % для ДБФ и 20 % для ДОФ по отношению к среднему значению.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$C = C_{\text{ср}} \pm \Delta \text{МВИ}$ , где  $\Delta \text{МВИ}$  - суммарная погрешность результатов измерения, равная 19 % для ДБФ и 16 % для ДОФ, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{\text{ср}}}{100} \quad (7)$$

Измерение концентраций ДБФ и ДОФ по данной методике можно проводить одновременно, рассчитав предварительно коэффициент  $\alpha$  для каждого из этих веществ.

## 12. Контроль погрешности МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций ДБФ (ДОФ) 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 1

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций  
ДБФ (ДОФ) в водной и водно-спиртовых вытяжках

Норматив сходимости результатов параллельных определений $d$ , %	Норматив воспроизводимости результатов КХА $D$ , %	Точность результатов анализа $K$ , %
ДБФ – 20 ДОФ – 20	ДБФ – 19 ДОФ – 13	ДБФ – 19 ДОФ – 16

### 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. 8.3.4, для контроля сходимости и воспроизводимости – пробы, содержащие ДБФ (ДОФ).

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 ДБФ (ДОФ) в которых должно охватывать весь диапазон концентраций 0,1 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup> для ДБФ и 1,0 – 4,0 мг/дм<sup>3</sup> для ДОФ.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемых для контроля градуировочных растворов сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 12\% \text{ для ДБФ (ДОФ)}$$

$X$  – концентрация ДБФ (ДОФ) контрольного измерения, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – известная концентрация градуировочной смеси ДБФ (ДОФ), взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм<sup>3</sup>;

12 – погрешность градуировочной характеристики для ДБФ (ДОФ), %;



Если величина расхождения ( $A$ ) превышает 12%, 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. 8.3.4.

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

$$d_k = X_1 - X_2 \leq d, \quad (8) \quad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}} \quad (9), \quad \text{где}$$

$d$  – норматив сходимости (табл. 1);

$X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, мг/дм<sup>3</sup>.

Если  $d_k \leq d$ , 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 контрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным 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 ( $\bar{X}_1$ ) и повторного ( $\bar{X}_2$ ) – содержания ДБФ (ДОФ) в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости  $D$  (табл. 1).

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

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \quad (10), \quad D_1 = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}} \quad (11), \quad \text{где}$$

$\bar{X}_1$  – первичный результат измерения рабочей пробы;

$\bar{X}_2$  – повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  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. При 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 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 ДБФ (ДОФ) 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. Разница ( $K_k$ ) между найденной /  $X_{\text{пр.доб}} - X_{\text{пр}}$  / и введенной ( $C_{\text{доб}}$ ) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности  $K$  (табл. 1).

$$K_k = / X_{\text{пр.доб}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{доб}} / < K \quad (12)$$

Если для расчета используются относительные значения погрешностей  $\Delta$ , то относительное значение  $K_k$  рассчитывается по формуле:

$$K_{k.\text{отн.}} = \frac{K_k \times 100}{C_{\text{доб}}} \quad (13)$$

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

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