

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

СОГЛАСОВАНО

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



УТВЕРЖДАЮ

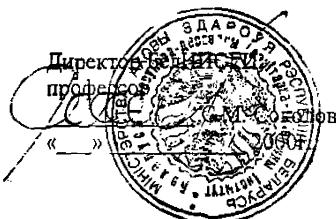
Главный Государственный
санитарный инспектор
Республики Беларусь
зам. министра
здравоохранения



МЕТОДИКА

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

МВИ.МН 1401-2000



Минск 2000

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.

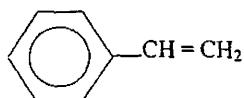
Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб водной и водно-спиртовых вытяжек, имитирующих алкогольные напитки, для определения в них содержания стирола в пределах концентраций от 0,005 до 0,030 мкг/см³ (мг/дм³).

1. Краткая характеристика вещества

Химическое название: винилбензол, фенилэтилен.

Молекулярная масса 104,15. Брутто-формула C₈H₈.

Структурная формула:



Стирол - бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом с плотностью 0,9063 г/см³. Температура плавления -30⁰С. Температура кипения 145,2⁰С. Температура испарения 10500 ккал/моль (25⁰С). 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 40⁰С 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/дм³ (мкг/см³).

2. Нормы погрешности

Настоящая МВИ обеспечивает получение результатов измерений концентрации стирола в вытяжках модельных растворов с суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 23\%$ отн. при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне концентраций 0,005-0,03 мкг/см³. В случае, если концентрация стирола в пробе полученной вытяжки превышает значение 0,03 мкг/см³, проводят разбавление аликовты 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, реагенты и материалы

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

3.1. Средства измерений.

Хроматограф газовый, оснащенный фотоионизационным детектором PID-19 с чувствительностью по бензолу 0,8 Кл/г

СКО высот пиков $\pm 1\%$

Весы аналитические типа ВЛР-200, первого класса точности с погрешностью взвешивания не более $\pm 0,0001$ г	ГОСТ 21104-88Е
Весы технические Т-200 с погрешностью взвешивания не более $\pm 0,01$ г	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 x 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°C	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
Титрель 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, реагент	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 дистилированная	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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферном давлении 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);
- влажности воздуха при температуре 25°C 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°C в течение 6 часов. После охлаждения до комнатной температуры проводят отсеивание на ситах № 30 и 40, отбирая фрак-

чию 0.16-0.20 мм. 15 г указанной фракции прокаленного сорбента помещают в кругло-донную колбу вместимостью 250 см³, 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 воляной бани 80⁰С.

Перед заполнением насадочной металлической колонки последовательно промывают раствором соды, горячей водой, спиртом и эфиром, а затем высушивают в шкафу при температуре 100±5⁰С 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 см³/мин сначала при программировании температуры от 40 до 180⁰С, со скоростью 2⁰С/мин, а затем в изотермическом режиме при 180⁰С в течение 8 часов. Подготовленную таким образом колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют при 90⁰С 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 гравировочных растворов или модельных сред при исследовании полистирола, готовят в конических колбах вместимостью 500 см³ с притертymi 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 см³, добавляют 50 см³ 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 см³ 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 см³ стирола, помешают 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 145⁰С, которую отбрасывают. Затем во второй сборник собирают основную фракцию стирола, кипящую в интервале температур от 145 до 145,2⁰С, 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 см³, 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/см³. Точную концентрацию стирола в приготовленном растворе находят по формуле:

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

C - концентрация стандартного раствора стирола (№ 1), мкг/см³,
 m₁ - масса колбы со спиртом без стирола, г;
 m₂ - масса колбы со спиртом и стиролом, г;
 V - объем мерной колбы, см³.

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/см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³, заполненную наполовину 96,5%-ным спиртом-ректификатом, вносят пипеткой стандартный раствор стирола № 1, объем которого находят по формуле:

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

V_{исх} - объем стандартного раствора № 1, см³;
 C_{исх} - концентрация стирола в стандартном растворе № 1, мкг/см³;
 C₂ - концентрация стирола в стандартном растворе № 2, мкг/см³.

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 см³ каждая с номерами 1, 2, 3, 4 и 5 помещают с помощью пипеток вместимостью 1,0; 2,0 или 5,0 см³ соответственно 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и 3,0 см³ 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/см³. 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 см³ вносят цилиндром 100 см³ приготовленного градуировочного раствора стирола (п.8.3.6.), добавляют пипеткой 1 см³ 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 см³ содержимого нижней части воронки (тетрахлорметановый экстракт с небольшим количеством градуировочного раствора в качестве затвора) медленно сливают в пробирку вместимостью 10 см³. Из нижнего слоя содержимого прибирки микроприцем 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°C
Температура испарителя	150°C
Температура детектора	180°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 x 10 ⁻¹² А

Измеряют высоты пиков стирола. Из двух параллельных замеров хроматографических пиков вычисляют его среднюю величину $h_{ср.}$.

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

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

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

$$a_i = \frac{C}{h_{cp}}, \text{ где } \quad (4)$$

a_i - градуировочный коэффициент прибора по стиролу, мкг/мм;

h_{cp} - высота хроматографического пика стирола, мм;

C - содержание стирола в 1 см³ тетрахлорметана, мкт.

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

$$a_{cp} = \frac{\sum a_i}{5} \quad (5)$$

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 см³.

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/см³, осуществляют разбавление аликвоты полученной пробы исходной модельной средой.

Для разбавления вытяжки в пять раз, 5 см³ 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 , $\text{мкг}/\text{см}^3$ или $\text{мг}/\text{дм}^3$) рассчитывают по формуле:

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

h - высота пика стирола, мм;

a - градуировочный коэффициент по стиролу, $\text{мкг}/\text{мм}$;

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:

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

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

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

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 $K, \%$
39	29	23

12.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результата 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 реагентов, 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:

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

X – концентрация стирола контрольного измерения, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

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

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:

$$d_k = X_1 - X_2 \leq d, \quad (11) \quad d_k \% = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}} \quad (12), \quad \text{где}$$

d – норматив сходимости (табл. 3);

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

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 устраниить их.

12.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2 – 3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязательен при смене партии реагентов, 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 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:

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \quad (13), \quad D_1 \% = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}} \quad (14), \quad \text{где.}$$

\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 устраниены 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_k) между найденной $X_{пр,доб} - X_{пр}$ и введенной ($C_{доб}$) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности K (табл. 3).

$$K_k = |X_{пр,доб} - X_{пр} - C_{доб}| < K \quad (15)$$

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

$$K_{k,отн.} = \frac{K_k \times 100}{C_{доб}} \quad (16)$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб модельных растворов, 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 модельного раствора. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраниют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.