Томский политехнический университет
ООО "Научно-производственное предприятие "Томьаналит"

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов

«29» 04 2004г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «НПП «Томьаналит»

А.И.Чернов

«20» 04 2004г.

МУ 31-05/04

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ, БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК К ПИЩЕ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ **МЫШЬЯКА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений:

ФР.1.31.2004.01119

gost.e-ecolog.ru

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 31-05/04

об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка в пищевых продуктах и продовольственном сырье, биологически активных добавках к пище методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная в лаборатории приборов вольтамперометрического анализа химико-технологического факультета Томского политехнического университета и ООО «НПП Томьаналит», регламентированная в МУ 31-05/04, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики, теоретического и экспериментального исследования методики.

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

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{Rx}, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
От 0,005 до 5,0 вкл.	17	22	47

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

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
От 0,005 до 5,0 вкл.	47	61

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Процедуру контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

"17" 02 2004г.

Директор ФГУ «Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации» Ю.П. Мазур

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовой концентрации мышьяка во всех группах пищевых продуктов и продовольственного сырья, включая алкогольные и безалкогольные напитки, в биологически активных добавках к пище, биологических объектах.

Химические помехи, влияющие на результаты определения мышьяка, устраняют в процессе пробоподготовки. Методические указания применяют для измерения концентраций мышьяка в диапазоне от 0,005 мг/кг до 5,0 мг/кг включительно.

1 Приписанная характеристика погрешности методики выполнения измерений и ее составляющие

1.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
От 0,005 до 5,0 вкл.	17	22	47

1.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

2.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером (ТА-4, ТА-Lab, ТА-Универсал производства ООО «НПП «Томьаналит»)	ТУ 4215-001-59681863-2003; ТУ 4215-001-59681863-2005; ТУ 4215-009-59681863-2010; ТУ 4215-010-59681863-2010;
Анализатор ПАН-As В комплект анализатора входят: рабочий электрод – золото-углеродсодержащий; электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) см^3 (для анализатора типа ТА); стаканы градуированные вместимостью 25 см^3 (для анализатора ПАН-As)	ТУ 4215-001-71738100-2005 ГОСТ 19908-90
Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ±0,001 г	ГОСТ OIML R 76-1-2011
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) см^3 и/или пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) см^3 1 или 2 класса Колбы мерные наливные вместимостью (25; 50; 100; 500; 1000) см^3	ТУ 64-1-3329-81 ГОСТ 29169-91; ГОСТ 29227-91 ГОСТ 1770-74
Стандартный образец (СО) состава растворов ионов мышьяка (III) с погрешностью не более 1 % отн. при P=0,95. Концентрация ионов мышьяка в СО должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 1,0 мг/см^3.	
Например, СО состава растворов ионов мышьяка (III)	ГСО 7143-95 ÷ 7144-95

2.2 Вспомогательные устройства

Аппарат для получения бидистиллированной воды	ГОСТ 28165-89
или набор посуды для дистилляции воды (применяется для получения воды бидистиллированной путем перегонки воды дистиллированной)	
Электроплитка	ГОСТ 14919-83
или плита нагревательная лабораторная серии ПЛ,	ТУ 3443–029–59681863-2015
или программируемая двухкамерная печь ПДП,	ТУ 3443–032–59681863-2015; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-02-15, или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ±25 °С	ГОСТ 9736-91
или программируемая двухкамерная печь ПДП	ТУ 3443–032–59681863-2015; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	ТУ 64-1.973-76
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74; ГОСТ 29169-91
Стаканчики из кварца вместимостью (20-25) $см^3$	ГОСТ 19908-90
и/или фарфоровые тигли	ГОСТ 9147-80

2.3 Материалы

Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76

2.4 Реактивы

Кислота азотная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота серная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Кислота соляная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 14261-77
Пероксид водорода, х.ч.	ГОСТ 10929-76
или водорода перекись медицинская (30-40) %	ГОСТ 177-88
Магния оксид, ч.д.а.	ГОСТ 4526-75
Магния нитрат, ч.	ГОСТ 11088-75
Спирт этиловый ректификованный технический	ГОСТ Р 55878-2013
Гидразин сернокислый, ч.	ГОСТ 5841-74
Натрия сульфит, ч.д.а.	ГОСТ 195-77
Трилон Б, х.ч.	ГОСТ 10652-73
или стандарт-титр трилон Б (соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты 2-водная)	ТУ 6-09-2540-87
Вода бидистиллированная	
или вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3%-ного раствора перманганата калия на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	
или вода для лабораторного анализа, полученная двойной перегонкой	ГОСТ Р 52501-2005
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4234-77
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Раствор для модифицирования поверхности углеродсодержащих электродов	ФЮРА.415000.005ПС

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам, а также реактивов, посуды и материалов, по качеству не хуже вышеуказанных.

3 Метод измерений

Измерения массовой концентрации мышьяка выполняют методом инверсионной вольтамперометрии после предварительной подготовки проб. Электроактивной формой является мышьяк в степени окисления (3+); электронакопление проводят в форме *As*(0); аналитический сигнал получают в результате электрохимической реакции *As*(0)→*As*(3+).

Растворение навески и окисление всех форм мышьяка до *As*(5+) проводят при нагревании со смесью азотной кислоты и перекиси водорода в присутствии солей магния. После упаривания раствора осадок помещают в муфельную печь и прокаливают при 500 °С для полного сжигания органических веществ. Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток восстановителя и серной кислоты удаляют нагреванием в муфельной печи.

Из полученного раствора *As*(3+) накапливают в виде *As*(0) на золото-углеродсодержащем электроде в течение заданного времени накопления ((10-300) секунд) при потенциале минус 1,6 В. Процесс электрорастворения *As*(0) с поверхности электрода проводят при изменении потенциала в положительную сторону до плюс 0,2 В. Потенциал анодного пика мышьяка: минус (0,20±0,05) В. Массовую концентрацию мышьяка в пробе определяют методом добавок аттестованной смеси As в анализируемый раствор.

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой концентрации мышьяка соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными и едкими веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2 При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2009 и руководством по эксплуатации приборов.

4.3 Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

4.4 Требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха (20±10) °С, атмосферном давлении (630-800) мм.рт.ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации анализатора.

7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную подготовку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой.

Стаканы анализатора ПАН-As протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли) протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой ((0,1-0,2) $см^3$ или (4-6) капель), нагревают на электроплитке при температуре (300-350) °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре (500-600) °С в течение (20-30) минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

Примечание - новые кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли) серной кислотой можно не обрабатывать.

7.2 Приготовление растворов

Основной раствор мышьяка (С=0,1 г/$дм^3$). Используют государственный стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка. Основной раствор устойчив в течение шести месяцев.

Аттестованные смеси мышьяка (С=10,0; 5,0; 1,0; 0,1 мг/$дм^3$). Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 $см^3$ бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 $см^3$ или 5,0 $см^3$ согласно табл.2. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей мышьяка

Исходный раствор для приготовления, мг/$дм^3$	Отбираемый объем, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленного раствора, мг/$дм^3$	Срок хранения, дней
100,0	2,50	25,0	10,00	14
100,0	1,00	10,0	10,00	14
100,0	0,50	5,0	10,00	14
100,0	1,25	25,0	5,00	7
100,0	0,50	10,0	5,00	7
100,0	0,25	5,0	5,00	7
10,0	2,50	25,0	1,00	1
10,0	1,00	10,0	1,00	1
10,0	0,50	5,0	1,00	1
1,0	2,50	25,0	0,10	1
1,0	1,00	10,0	0,10	1
1,0	0,50	5,0	0,10	1

Магния нитрат 0,2 М. 1) 2,96 г магния нитрата растворяют в колбе объемом 100 $см^3$ бидистиллированной водой с добавлением (1-2) капель концентрированной азотной кислоты; 2) 0,80 г *MgO* растворяют в мерной колбе объемом 100 $см^3$ в 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Трилон Б 0,05 М. 1) фиксанал 0,1 моль-эквивалент (18,6 г) разводят бидистиллированной водой в колбе объемом 1000 $см^3$; 2) 9,3 г Трилона Б, растворяют в колбе вместимостью 500 $см^3$ теплой бидистиллированной водой, охлаждают и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла. Срок хранения раствора не более 6 месяцев.

Трилон Б 0,01 М. 10 $см^3$ раствора Трилона Б 0,05 М вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, наполовину заполненную бидистиллированной водой, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла. Срок хранения раствора не более 3 месяцев.

Натрия сульфит (насыщенный раствор). В колбе вместимостью 500 $см^3$ нагревают до кипения 300 $см^3$ бидистиллированной воды. Снимают колбу с плитки и **постепенно** добавляют (200-230) г натрия сульфита при перемешивании раствора. Раствор охлаждают. На дне колбы должны присутствовать кристаллы натрия сульфита. Раствор хранят не более 3 месяцев.

Гидразин сернокислый (насыщенный раствор). В колбу вместимостью 50,0 $см^3$ наливают (30-40) $см^3$ бидистиллированной воды. Добавляют (2,5-3,0) г гидразина сернокислого при перемешивании раствора. На дне колбы должны присутствовать кристаллы гидразина сернокислого. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Калия хлорид 1 М. 7,46 г калия хлорида растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Спиртовой раствор магния нитрата 10 %. 10,0 г магния нитрата, растворяют этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Калия перманганат 3 %. 3,0 г калия перманганата переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

7.3 Подготовка электродов

При выполнении измерений массовой концентрации мышьяка в качестве индикаторного (рабочего) электрода используют золото-углеродсодержащий электрод, в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод.

7.3.1 *Рабочий золото-углеродсодержащий электрод (ЗУЭ).* Золото-углеродсодержащий электрод готовят путем нанесения пленки золота на поверхность углеродсодержащего электрода, который представляет собой твердую смесь сажи и полиэтилена, помещенную в полимерный корпус. Пленку золота наносят «электрохимическим» способом в анализаторе из раствора золота $AuCl_3$ концентрации 1000 $мг/дм^3$.

7.3.1.1 При использовании анализатора ПАН-As подготовку ЗУЭ выполняют в соответствии с Приложением по проведению анализа с использованием анализатора ПАН-As (или в соответствии с Приложением В руководства по эксплуатации прибора). При этом выполняют операции, описание которых высвечивается на дисплее анализатора.

7.3.1.2 При использовании анализатора типа ТА для подготовки ЗУЭ выполняют следующие действия.

Срезают торец электрода толщиной (0,3-0,5) мм устройством для обновления поверхности углеродсодержащих электродов и промывают электрод бидистиллированной водой.

Поверхность углеродсодержащего электрода покрывают электрохимически пленкой золота из раствора хлорида золота концентрации 1000 $мг/дм^3$ путем выполнения следующих операций:

1) В бюкс с 6,3 $см^3$ бидистиллированной воды добавляют 0,7 $см^3$ раствора хлорида золота концентрации 10000 $мг/дм^3$ (раствора для модифицирования поверхности углеродсодержащих электродов). Бюкс с раствором золота устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА.

2) В ячейку «А» анализатора ТА устанавливают на место рабочего электрода углеродсодержащий электрод; на место электрода сравнения - ХСЭ (данный ХСЭ используют только для накопления пленки золота).

3) Проводят накопление золота на поверхность углеродсодержащего электрода при потенциале минус 0,1 В в течение 40 секунд без перемешивания раствора.

Для этого выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов...» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F3>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбрана ячейка «А»; выделен пункт «Потенциал»; установлено значение потенциала минус 0,1 В; установлено «Время» - 40 секунд; установлена «Вибрация» - 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

4) Вынимают из анализатора готовый ЗУЭ и ополаскивают его бидистиллированной водой.

5) При необходимости повторяют операции по п.п. 3) и 4) для второго и третьего углеродсодержащих электродов.

Раствор золота из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки золота. Из одного раствора золота возможно накопление пленки золота не более 100 раз.

Готовые ЗУЭ хранят на воздухе (в защитных колпачках).

7.3.2 *Хлорсеребряный электрод сравнения* (ХСЭ). Представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой серебра хлоридом, помещенную в корпус с полупроницаемой

пробкой, который заполнен одномолярным раствором калия хлорида. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью шприца или дозатора одномолярным раствором калия хлорида (при заполнении иголку шприца опускают до дна корпуса). Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида не реже одного раза в неделю.

ХСЭ, используемый для накопления пленки золота, перезаполняют раствором хлорида калия каждый раз перед использованием.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде, незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (в защитных колпачках).

7.4 Отбор проб

Метод отбора и хранения проб указан в нормативно-технической документации для анализируемого вида продукции.

7.5 Предварительная подготовка проб

Одновременно проводят подготовку двух параллельных и одной резервной проб с соответствующей маркировкой. Предварительную подготовку проб жиров, маргаринов, масел и БАДов на основе растительных масел проводят по схеме, отличающейся от подготовки проб других продуктов.

7.5.1 Подготовка проб пищевых продуктов и продовольственного сырья

Предварительно пробы твердых продуктов необходимо гомогенизировать.

В кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли) помещают навеску анализируемой пробы. Масса навески приведена в таблице 3.

Таблица 3 - Масса навески анализируемых продуктов

Анализируемый объект	Навеска, г (мл)
Мука, мучные и кондитерские изделия, крупа, зерно, конфеты, овощи, фрукты	0,8 ÷ 1,2
Кофе, какао, чай, сублиматы, концентраты, БАДы	0,3 ÷ 0,7
Мясо, рыба, продукты их переработки	1,0 ÷ 1,5
Напитки алкогольные и безалкогольные	1,0 ÷ 2,0
Молоко и молочные продукты	1,5÷2,0
Биологические объекты	0,5-2,0

В стаканчик с навеской пробы добавляют 0,5 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$ и 4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. *При анализе спиртных напитков* крепостью 40° и выше к пробе предварительно добавляют (1-2) $см^3$ бидистиллированной воды.

Если есть возможность, стаканчик закрывают крышечкой (стеклянной или из фильтровальной бумаги) и оставляют на ночь. Если нет - дают постоять не менее 30 минут при комнатной температуре. Упаривают раствор на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП (избегая разбрызгивания) до трети первоначального объема при температуре (130-170) °С. Если проба полностью не растворилась, стаканчик снимают с печи, через (2-3) минуты добавляют (2,5-3) $см^3$ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до трети первоначального объема при температуре (150-170) °С.

Стаканчик снимают с печи, через (2-3) минуты добавляют (2,5-3) $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по каплям (1-1,5) $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Раствор упаривают до прекращения выделения дымов, медленно (в течение (60-80) минут) поднимая температуру от 90 до 350 °С.

Стаканчик устанавливают в камеру озоления печи ПДП или в муфель, предварительно разогретый до 500 °С, и выдерживают 10 минут при 500 °С.

Если после первого прокаливания в осадке будут присутствовать несгоревшие частицы черного цвета, то к осадку добавляют (1,5-2) $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по каплям (1-1,5) $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Раствор упаривают до прекращения выделения дымов, постепенно поднимая температуру от 90 до 350 °С. После чего стаканчик устанавливают в камеру озоления печи ПДП или в муфель, предварительно разогретый до 500 °С, и выдерживают 10 минут при 500 °С. Операции добавления азотной кислоты ((1,5-2) $см^3$) с пе-

рекисью водорода ((1-1,5) $см^3$) и прокаливания в муфеле повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета (без угольных включений).

К слегка охлажденному осадку добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,2 $см^3$ насыщенного раствора гидразина сернокислого. Полученным раствором омывают стенки стаканчика. Раствор упаривают до прекращения выделения дымов при температуре (220-280) °С.

Стаканчик устанавливают в камеру озоления печи ПДП или в муфель, предварительно разогретый до 280 °С, и выдерживают 20 минут при 280 °С.

Перед проведением анализа к золе добавляют 2,0 $см^3$ раствора Трилона Б концентрации 0,01 моль/$дм^3$, омывая стенки стаканчика. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Дают раствору отстояться (3-5) минут и перемешивают стеклянной палочкой. Для анализа используют аликвоту раствора.

7.5.2 Подготовка проб жировых продуктов, маргаринов, масел и БАДов на основе растительных масел

В кварцевый стаканчик помещают 0,5 г (мл) анализируемого жира, маргарина или масла, добавляют 3 $см^3$ 10 % спиртового раствора нитрата магния.

Пробу медленно нагревают ((80-100) минут) на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП, постепенно поднимая температуру от 100 °С до 350 °С, не допуская разбрызгивания пробы. Выдерживают при 350 °С в течение (20-30) минут. Затем стаканчик помещают в муфельную печь или в камеру озоления печи ПДП при температуре 300 °С и выдерживают 10 минут, после чего стаканчик вынимают и дают остыть. Добавляют (2-2,5) $см^3$ концентрированной азотной кислоты и (0,5-1) $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода, выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП, постепенно поднимая температуру от 100 °С до 350 °С, не допуская разбрызгивания пробы. Затем стаканчик помещают в муфельную печь или в камеру озоления печи ПДП при температуре 500 °С и выдерживают 180 минут, после чего стаканчик вынимают.

В том случае, если зола имеет угольные включения, обработку азотной кислотой ((1-1,5) $см^3$) повторяют с добавлением (0,5-1) $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Выпаривают до прекращения выделения дымов, затем повторно помещают в муфельную печь или в камеру озоления печи ПДП на (1-1,5) часа при температуре 500 °С.

Обработку пробы азотной кислотой с добавлением перекиси водорода повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета (без угольных включений).

К слегка охлажденному осадку добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,2 $см^3$ насыщенного раствора гидразина сернокислого. Полученным раствором омывают стенки стаканчика. Раствор упаривают до прекращения выделения дымов при температуре (220-280) °С.

Стаканчик устанавливают в камеру озоления печи ПДП или в муфель, предварительно разогретый до 280 °С, и выдерживают 20 минут при 280 °С.

Перед проведением анализа к золе добавляют 2,0 $см^3$ раствора Трилона Б концентрации 0,01 моль/$дм^3$, омывая стенки стаканчика. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Дают раствору отстояться (3-5) минут и перемешивают стеклянной палочкой. Для анализа используют аликвоту раствора.

7.5.3 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводится для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично подготовке проб анализируемого объекта, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой, чистый стаканчик.

7.6 Подготовка анализатора

7.6.1 Подготовка анализатора ПАН-As к выполнению измерений и порядок работы приведены в Приложении по проведению анализа с использованием анализатора ПАН-As (или в руководстве по эксплуатации данного прибора). Измерения проводят в соответствии с текстовыми рекомендациями, высвечиваемыми на дисплее анализатора.

7.6.2 Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в руководстве пользователя программного обеспечения.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствует методика «Определение As в продуктах», ее необходимо создать и сохранить в соответствии с руководством пользователя программного обеспечения.

7.6.2.1 *Параметры методики «Определение As в продуктах» для измерения концентрации мышьяка*

Число повторов в серии: 3.

Электрохимическая ячейка: два электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: As: минус 0.2 В.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение As в продуктах»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Растворение	0.3	нет	10		V	6
V	Накопление	-1.6	нет	10		V	6
V	Успокоение	-0.4	нет	5			

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 0.6 В.

Конец развертки: плюс 0.2 В.

Скорость развертки: 180 мВ/с.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов - 9.

Параметры подготовки (нанесение пленки золота на УЭ): канал «А»; потенциал минус 0.1 В; время 40 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.2.2 Подготовку к измерениям на анализаторе ТА проводят в соответствии с п.п.7.7-7.8, измерения - в соответствии с разделом 8 настоящих методических указаний.

7.7 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

7.7.1 Подготовленные по п.7.3 золото-углеродсодержащие и хлорсеребряные электроды, стаканчики с (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор. Открывают методику «Определение As в продуктах».

7.7.2 Проводят отмывку электрохимических ячеек. Для этого нажимают кнопку «Отмывка». Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме.

7.7.3 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.8 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работы электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

б) после нанесения пленки золота на поверхность углеродсодержащего электрода;

в) при получении неприемлемых результатов анализа.

г) при внедрении методики анализа в лаборатории - до полного освоения процесса регистрации аналитического сигнала мышьяка.

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение As в продуктах», установлены электроды).

7.8.1 В кварцевые стаканчики вносят 2,0 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита, (7-9) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,04 $см^3$ раствора Трилона Б 0,05 М. Добавляют в стаканчики 0,02 $см^3$ аттестованной смеси мышьяка концентрации 5 $мг/дм^3$. Стаканчики устанавливают в анализатор.

7.8.2 Устанавливают параметры пробы:

Вид проб: без минерализации.

Размерность: $мг/дм^3$.

Объем пробы: 1.0 $см^3$.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1 - 20:1. После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. Усредняют полученные вольтамперограммы пробы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.8.3 В методике ««Определение As в продуктах» отключают этап «Накопление» или устанавливают время накопления 0 секунд. Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм фона. Обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

Внимание! При разметке пика фона вершину пика отмечают в соответствии с потенциалом пика мышьяка предварительно снятой пробы. Для этого в главном меню программы выбирают пункт «Разметка», в нем выбирают пункт «Фон как проба».

7.8.4 В методике «Определение As в продуктах» включают этап «Накопление» или устанавливают время накопления 10 секунд.

Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси мышьяка (III): концентрация - 5 $мг/дм^3$; объем - 0.02 $см^3$.

Вносят в каждую ячейку 0,02 $см^3$ аттестованной смеси мышьяка (III) концентрации 5 $мг/дм^3$ и проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.8.5 Выполняют команду «Расчет», включают «Учет фона». Если полученные результаты входят в интервал (0,07-0,13) $мг/дм^3$, то электроды считают готовыми для работы.

7.8.6 В противном случае повторяют проверку работы электродов. В случае повторных отрицательных результатов проводят накопление новой пленки золота, предварительно удалив имеющуюся срезанием тонкого слоя с торца электрода (толщиной примерно (0,3-0,5) мм) устройством для обновления поверхности углеродсодержащих электродов.

8 Выполнение измерений

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение As в продуктах», установлены электроды). В качестве рабочих электродов используют золото-углеродсодержащие электроды.

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1 В методике ««Определение As в продуктах» устанавливают время накопления 60 секунд. В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят 2,0 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита, (7-9) $см^3$ бидистиллированной воды. В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту пробы объемом 0,5 $см^3$, подготовленной по п.7.5. Стаканчики помещают в анализатор.

8.2 Устанавливают значения параметров пробы: вид проб - твердые с минерализацией; размерность - мг/кг; масса навески - масса пробы, взятая для сжигания ((0.3-2.0) г); объем минерализата - объем, полученный после растворения золы (2.0 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (0.5 $см^3$).

8.3 Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 10:1 – 20:1. По величине пика на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- если пик мышьяка больше 0,4 мкА, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и уменьшают время накопления. Повторяют регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

8.4 В методике «Определение As в продуктах» отключают этап «Накопление» или устанавливают время накопления 0 секунд. Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона. Обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

Внимание! При разметке пика фона вершину пика отмечают в соответствии с потенциалом пика мышьяка предварительно снятой пробы. Для этого в главном меню программы выбирают пункт «Разметка», в нем выбирают пункт «Фон как проба».

8.5 *Если пики мышьяка на вольтамперограммах фона равны пикам мышьяка на вольтамперограммах предварительно снятой пробы*, устанавливают время накопления (180-300) секенд и повторяют регистрацию двух-трех вольтамперограмм пробы с увеличенным временем накопления (чтобы пики мышьяка на вольтамперограммах пробы были в (1,5-2) раза больше пиков на вольтамперограммах фона).

8.6 В методике «Определение As в продуктах» включают этап «Накопление» или устанавливают время накопления, при котором регистрировали вольтамперограммы пробы. Вносят в каждую ячейку добавку аттестованной смеси мышьяка в зависимости от установ или ленного времени накопления в соответствии с таблицей 5.

Таблица 5 - Таблица рекомендуемых добавок аттестованной смеси мышьяка (III)

Время накопления, с	V [см^3]	C [мг/дм^3]
2 -10	0,05	5,0
10 -20	0,02	5,0
20-40	0,05	1,0
40-120	0,02	1,0
120-300	0,05	0,1

8.7 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Делают еще одну добавку аттестованной смеси мышьяка так, чтобы пик вырос на (50-150) %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

8.8 Выполняют команду «Расчет», включают «Учет фона». В результате будет получено три значения концентрации мышьяка в исходной пробе - три результата единичного анализа.

8.9 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.7.7.

Примечание. При превышении предельно допустимой концентрации мышьяка повторяют анализ, уменьшив аликвоту подготовленной к измерению пробы до 0,2 см^3.

8.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.7.7.

9 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Результат единичного анализа вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \text{ мг/кг}, \qquad (1)$$

где:

X_i - содержание мышьяка в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси мышьяка, из которой делается добавка к анализи-

руемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки аттестованной смеси мышьяка, см^3;

I_1 - величина пика мышьяка в анализируемой пробе, мкА;

$V_{мин}$ - объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3;

I_2 - величина пика мышьяка в пробе с добавкой, мкА;

m - масса пробы, взятой для анализа, г.

При включенном параметре «Учет фона» при расчете концентраций из высот пиков мышьяка в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика мышьяка в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 6.

Таблица 6 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа), r, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа, $CR_{0,95(3)}$, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$, %
0,005-5,0 вкл.	47	56	68

9.2.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 и X_2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}\ , \text{мг/кг}\ . \qquad (2)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных анализов $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r,%*) из таблицы 6:

$$r = 0{,}01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}\ , \text{мг/кг} \qquad (3)$$

или:

$$r = 0{,}47 \cdot \overline{X}\ , \text{мг/кг}\ . \qquad (4)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \le r\ , \qquad (5)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (2).

9.2.3 В противном случае расчет по п.9.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1 или X_2.

9.2.4 Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 - X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости *r*, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (X_{max}–X_{min}) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа $CR_{0,95(3)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа: ($CR_{0,95(3)}$,%) из таблицы 6:

$$CR_{0,95(3)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(3)},\%) \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/кг} \quad (6)$$

или:

$$CR_{0,95(3)} = 0,56 \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/кг}, \quad (7)$$

где $\overline{X}_{(3)}$ - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/кг}. \quad (8)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0.95(3)}, \quad (9)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (8).

9.2.5 Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа ($X_{max(6)}$–$X_{min(6)}$) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа ($CR_{0,95(6)}$,%) из таблицы 6:

$$CR_{0,95(6)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/кг} \quad (10)$$

или:

$$CR_{0,95(6)} = 0,68 \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/кг}, \quad (11)$$

где $\overline{X}_{(6)}$ - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/кг}. \quad (12)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$:

$$(X_{max(6)} - X_{min(6)}) \le CR_{0,95(6)}, \quad (13)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (12).

9.2.6 Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: $X_{(1)}$, $X_{(2)}$, $X_{(3)}$, $X_{(4)}$, $X_{(5)}$, $X_{(6)}$. Медиану (среднее арифметическое $X_{(3)}$ и $X_{(4)}$) рассчитывают по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2} \quad (14)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется проверить соблюдение процедуры проведения анализа и правильность работы электродов методом «введено-найдено».

9.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

9.3.1 Расхождение между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, не должно превышать предела воспроизводимости. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 7. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 7:

$$R = 0,01 \cdot (R,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/кг} \quad (15)$$

или:

$$R = 0{,}61 \cdot X, \text{ мг/кг}, \quad (16)$$

где X - среднее арифметическое двух результатов анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных лабораториях.

При выполнении условия:

$$| \overline{X}_1 - \overline{X}_2 | \le R \quad (17)$$

приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Таблица 7 - Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
0,005-5,0 вкл.	61

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа, согласно р.5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10 Оформление результатов измерений

10.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta) \text{ мг/кг, } P=0{,}95,$$

где $\overline{X}$ - результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ мг/кг}, \quad (18)$$

где $\pm\delta$ - относительное значение показателя точности методики. Значение δ приведено в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допускается представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_Л), \text{ мг/кг, } P=0{,}95, \text{ при условии } \Delta_Л \le \Delta,$$

где $\pm\Delta_Л$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности результатов анализа), рассчитанное по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}, \text{ мг/кг}, \quad (19)$$

где $\pm\delta_Л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности результатов анализа), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание - Характеристика погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории может быть установлена на основе выражения:

$$\delta_Л = 0{,}84 \cdot \delta, \% \quad (20)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

10.3 При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

11 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории

11.1 Проведение контроля качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

1) оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

2) контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Процедуру контроля стабильности результатов анализа проводят в соответствии с «Руководством по качеству» лаборатории.

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа

11.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

11.2.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, новые индикаторные электроды и т.д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с рассчитанным нормативом контроля К. Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает:

- получение результата контрольного измерения;

- расчет результата контрольной процедуры $К_к$;

- расчет норматива контроля К;

- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

11.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по одному из алгоритмов: с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости - готовит) средства контроля.

11.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

11.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

11.2.2.1 В качестве ОК могут быть использованы стандартные образцы по ГОСТ 8.315-97.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

11.2.2.2 Получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (2).

Если условие (5) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. Если выполняется условие (5), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (2). При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое двух результатов единичного анализа ОК (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (5).

11.2.2.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C \text{ , мг/кг,} \quad (21)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации мышьяка в ОК;

C - аттестованное значение концентрации мышьяка в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л \text{ , мг/кг,} \quad (22)$$

где $\pm\Delta_Л$ - характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению ОК.

Значение $\Delta_Л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C \text{, мг/кг,} \quad (23)$$

где $\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K . \quad (24)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (24) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2.2.6 Если в рабочей пробе установлено отсутствие мышьяка на уровне предела обнаружения методики анализа (содержание мышьяка менее 0,005 мг/кг), то эта рабочая проба с введенной добавкой $C_д$ может служить ОК с аттестованным значением $C_д$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично п.п.11.2.2.2-11.2.2.5.

В этом случае результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C_д \text{ , мг/кг,} \quad (25)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации мышьяка в рабочей пробе с добавкой ;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л \text{ , мг/кг,} \quad (26)$$

где $\pm\Delta_Л$ – показатель точности (характеристика погрешности) результатов анализа, установленный при реализации методики в лаборатории и соответствующий величине добавки $C_д$.

Значение $\Delta_Л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C_д \text{, мг/кг,} \quad (27)$$

где $\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

11.2.3.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой определяемого компонента. Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы концентрация мышьяка в них находилась в диапазоне от 0,0075 мг/кг до 1,4 мг/кг.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку мышьяка $C_д$. Величина добавки должна в два раза или более превышать концентрацию мышьяка в анализируемой пробе, при этом концентрация мышьяка в пробе с добавкой не должна превышать 5 мг/кг - верхний диапазон определяемых концентраций мышьяка. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой мышьяка.

11.2.3.2 В соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации мышьяка в рабочей пробе - $\overline{X}_n$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой аттестованной смеси мышьяка - $\overline{X}_{n+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (5), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений концентрации мышьяка в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (5)).

11.2.3.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X}_{n+д} - \overline{X}_n - C_д \text{, мг/кг.} \quad (28)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{Л\,Xn+д,}^{\ 2} + \Delta_{Л\,Xn}^{\ 2}} \text{, мг/кг,} \quad (29)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Xn+д}$ - характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию мышьяка в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xn+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{n+д} \text{, мг/кг;} \quad (30)$$

$\pm\Delta_{Л\,Xn}$ - характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию мышьяка в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xn} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_n \text{, мг/кг;} \quad (31)$$

$\pm\delta_Л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (32)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (32) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

gost.e-ecolog.ru