Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

## Сборник методических указаний МУК 4.1.3474—4.1.3482—17

**Выпуск 2**

Издание официальное

**Москва • 2018**

gost.e-ecolog.ru

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

**Сборник методических указаний**
**МУК 4.1.3474—4.1.3482—17**

**Выпуск 2**

ББК 28.072
О62

О62 **Определение** химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 2.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—144 с.

ISBN 978–5–7508–1631–6

1. Подготовлены коллективом авторов ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Федеральным бюджетным учреждением науки ФНЦ «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», ФБУН «Нижегородский НИИ гигиены и профпатологии» Роспотребнадзора, ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 15 июня 2017 г.

4. Введены впервые.

**ББК 28.072**

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 29.05.18

Формат 60x84/16 Печ. л. 9,0

Тираж 100 экз. Заказ 30

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

**© Роспотребнадзор, 2018**

## Содержание

Введение ..... 4
Измерение массовой концентрации тиодигликолевой кислоты в моче методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3474—17 ..... 5
Измерение массовой концентрации тиодиуксусной кислоты в моче методом газовой хромато-масс-спектрометрии: МУК 4.1.3475—17 ..... 18
Измерение массовой концентрации фторид-ионов в пробах волос потенциометрическим методом с применением ионоселективного электрода: МУК 4.1.3476—17 ..... 31
Измерение массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробах мочи методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3477—17 ..... 43
Измерение содержания летучих N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в молочной продукции (детские каши) хромато-масс-спектрометрическим методом: МУК 4.1.3478—17 ..... 55
Измерение массовых концентраций N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3479—17 ..... 71
Измерение массовых концентраций химических элементов (кадмий, свинец, мышьяк, ртуть) в молоке и молочных продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3480—17 ..... 84
Измерение массовых концентраций химических элементов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3481—17 ..... 106
Измерение массовой концентрации витамина К1 в сыворотке крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ): МУК 4.1.3482—17 ..... 132

## Введение

Включенные в сборник 9 методических указаний по определению химических соединений в биологических средах, объектах окружающей среды и молочной продукции предназначены для использования в химико-аналитических исследованиях при проведении биомониторинга состояния здоровья населения, для практического использования в рамках социально-гигиенического мониторинга на территориях с высокой антропогенной нагрузкой, а также могут быть использованы для диагностических целей в рамках осуществления государственного санитарного надзора, контроля, экспертизы, расследований. Методические указания предназначены для специалистов химико-аналитических лабораторий системы Роспотребнадзора, научно-исследовательских институтов, работающих в области экологии человека, гигиены окружающей среды и защиты прав потребителей.

Методические указания, включенные в сборник, разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р 1.5—92 «ГСС. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов», МИ 2335—95 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», МИ 2336—95 «Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритм оценивания».

Все методики измерения прошли метрологическую аттестацию в соответствии с правилами ПР 50.2.002—94 «ГСИ. Порядок осуществления государственного метрологического надзора за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованными методиками выполнения измерений, эталонами и соблюдением метрологических правил и норм».

В методических указаниях, включенных в сборник, приведены методы определения 6 органических соединений в биологических средах (моча, кровь) и молочной продукции, 4 тяжелых металлов в молочной продукции и 20 тяжелых металлов и элементов в атмосферном воздухе. Определение токсичных веществ и элементов основано на использовании современных высокочувствительных методов физико-химического анализа – капиллярной газожидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, потенциометрии с применением ионселективного электрода.

Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
15 июня 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение массовых концентраций химических элементов (кадмий, свинец, мышьяк, ртуть) в молоке и молочных продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

## Методические указания
## МУК 4.1.3480—17

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16207-004-RA.RU.310657-2015 от 30.06.2015.

### 1. Назначение и область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее – *ICP-MS*) для измерения массовой концентрации мышьяка, кадмия, свинца, ртути в молоке и молочных продуктах. Диапазон определения массовых концентраций элементов в молоке и молочных продуктах и в растворах проб для анализа, полученных в результате минерализации образцов пищевых продуктов, приведен в табл. 1

1.2. Методические указания по измерению массовых концентраций кадмия, свинца, мышьяка, ртути в молоке и молочных продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой предназначены для проведения лабораторных исследований безопасности пищевой продукции предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование пищевых продуктов и продовольственного сырья.

Таблица 1

**Наименования определяемых элементов, диапазоны измерений в молоке и молочных продуктах и анализируемом растворе пробы**

| Наименование определяемого элемента | Массы изотопов, используемых при измерении | Диапазон определения массовых концентраций элемента в продукте, мг/кг (л*) | | Диапазон массовых концентраций элемента в растворе пробы для анализа, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| | | в жидких | в густых и твердых** | |
| Мышьяк | 75 | от 0,0024 до 0,70 | от 0,030 до 10,0 | от 0,17 до 50 |
| Кадмий | 111 | от 0,0004 до 0,70 | от 0,006 до 10,0 | от 0,03 до 50 |
| Свинец | 208 | от 0,0066 до 0,70 | от 0,090 до 10,0 | от 0,46 до 50 |
| Ртуть | 202 | от 0,001 до 0,015 | от 0,01 до 0,2 | от 0,05 до 1,0 |
| * 1 л = 1 · 10$^{-3}$ м$^3$.<br>** При навеске пробы 0,5 г | | | | |

**Примечание.** При обнаружении более высоких концентраций возможно разбавление пробы.

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

## 2. Физико-химические и токсикологические свойства

Мышьяк – кристаллы серо-стального цвета, элемент состоит из одного устойчивого изотопа $^{75}$As. Соединения мышьяка летучи при высоких температурах. Все соединения мышьяка, растворимые в воде или переходящие в раствор под действием желудочного сока, чрезвычайно ядовиты. Из соединений мышьяка наиболее опасны мышьяковистый ангидрид и мышьяковистый водород.

| | |
|---|---|
| CAS | 7440-38-2 |
| Формула | As |
| Атомная масса | 74,922 |
| $T_{пл.}$, °C | 817 |
| $T_{возг.}$, °C | 615 |
| Плотность, г/см$^3$ | 5,72 |
| Класс опасности | 2 |

Кадмий – серебристо-белый металл, легкий, ковкий, тягучий. Не растворим в воде. Растворяется в азотной кислоте, медленно растворяется соляной и серной кислотами.

| | |
|---|---|
| CAS | 7440-43-9 |
| Формула | Cd |
| Атомная масса | 112,40 |
| $T_{пл.}$, °C | 321,0 |

| | |
|---|---|
| $T_{кип.}$, °C | 1 744 |
| Плотность, г/см$^3$ | 8,63—8,69 |
| Класс опасности | 1 |

Свинец – мягкий серый металл. Растворяется в азотной кислоте, в мягкой воде, особенно хорошо в присутствии кислорода воздуха и углекислого газа.

| | |
|---|---|
| CAS | 7439-92-1 |
| Формула | Pb |
| Атомная масса | 207,2 |
| $T_{пл.}$, °C | 327,4 |
| $T_{кип.}$, °C | 1 744 |
| Плотность, г/см$^3$ | 11,34 |
| Класс опасности | 1 |

Ртуть – при нормальных условиях жидкий металл серебристо-белого цвета, летучий, устойчивый к действию воздуха и воды. Природная ртуть состоит из 7 изотопов, преобладают $^{200}$Hg и $^{202}$Hg. Растворяется азотной кислотой и царской водкой. Ртуть взаимодействует с галогенами, окисляется щелочным раствором перманганата калия и хлорсодержащими отбеливателями (эти реакции используют для удаления металлической ртути). Пары ртути и растворимые соединения чрезвычайно ядовиты. Ртуть – типичный кумулятивный яд.

| | |
|---|---|
| CAS | 7439-97-6 |
| Формула | Hg |
| Атомная масса | 200,6 |
| $T_{пл.}$, °C | –38,83 |
| $T_{кип.}$, °C | 356,73 |
| Плотность, г/см$^3$ | 13,55 |
| Класс опасности | 1 |

Допустимые уровни содержания мышьяка, кадмия, свинца, ртути в молоке и молочных продуктах регламентированы Федеральным законом № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».

## 3. Метрологические характеристики методики измерений

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

**Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности**

| Диапазон измерений массовых концентраций элемента в продукте, мг/кг (л) | Показатели прецизионности (относительные значения), % | | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{CL}$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_a$, % |
|---|---|---|---|---|
| | стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$, % | стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{RL}$, % | | |
| Мышьяк | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0024 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,030 до 10,0 вкл. | 12 | 13 | 12 | 28 |
| Кадмий | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0004 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,006 до 10,0 вкл. | 5,2 | 14 | 16 | 32 |
| Свинец | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0066 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,090 до 10,0 вкл. | 5,7 | 10 | 17 | 26 |
| Ртуть | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,001 до 0,015 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,01 до 0,2 вкл. | 5,6 | 11 | 22 | 31 |

## 4. Метод измерения

4.1. Измерения массовых концентраций элементов выполняют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, основан-

ном на использовании индуктивно связанной аргоновой плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. Измерения проводят в режиме реакционной ячейки. В качестве газа-реактанта используют гелий.

Связь интенсивности сигнала детектора масс-спектрометра с массовой концентрацией определяемого элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики. Для учета возможных матричных влияний и дрейфа чувствительности масс-спектрометра измерения проводят с использованием внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используют комплексный раствор с содержанием элементов сравнения (висмута $^{209}$Bi, германия $^{73}$Ge, индия $^{115}$In, лития $^{6}$Li, скандия $^{45}$Sc, тербия $^{159}$Tb, иттрия $^{89}$Y) 10 мг/дм$^3$ и раствор с содержанием элемента сравнения родия ($^{103}$Rh) 10 мг/дм$^3$.

4.2. Характеристика показателей и комплектующих масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой, используемого при выполнении измерений:

– диапазон сканирования масс, а.е.м.: 2—260;

– пределы обнаружения: бериллий ≤ 1,5 нг/дм$^3$, индий ≤ 0,5 нг/дм$^3$, висмут ≤ 0,5 нг/дм$^3$;

– чувствительность (имп./с на 1 мг/дм$^3$): литий(7) ≥ 30 × 10$^6$, стронций(88) ≥ 80 × 10$^6$, таллий(205) ≥ 40 × 10$^6$;

– кратковременная стабильность, СКО: ≤ 3 %;

– долговременная стабильность, СКО: ≤ 4 %;

– двузарядные ионы, (церий $^{2+}$/церий$^{+}$): ≤ 3 %;

– оксидные ионы, (оксид церия II /церий): ≤ 1,5 %;

– уровень фона на массе 9: < 5 имп./с;

– скорость работы детектора: ≥ 100 мкс на 1 ион;

– микроаэрозольный распылитель *MicroMist*;

– перистальтический насос для подачи образца;

– распылительная камера с электронным Пельтье-охлаждением;

– диаметр инжектора: 2,5 мм.

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

При выполнении измерений и подготовке проб применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, реактивы, вспомогательные устройства и материалы:

### *5.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой с октопольной ячейкой | |
| Весы аналитические электронные | ГОСТ Р 53228—08 |
| Дозаторы жидкости механические вместимостью 1—5 $см^3$, 100—1 000 $мм^3$, 20—200 $мм^3$ с одноразовыми наконечниками | ГОСТ 28311—89 |
| Колбы 2–50–2; 2–100–2; 2–200–2 | ГОСТ 1770—74 |
| Колбы прозрачные из полипропилена с кольцевой маркировкой класса В, А | |
| Цилиндры 3–50–2; 3–100–2; 3–500–2 | ГОСТ 1770—74 |
| Пипетки градуированные 2-1-1-0,5; 2-1-2-5; 2-1-2-10 | ГОСТ 29227—91 |
| Многоэлементный калибровочный стандарт с концентрацией 10 $мг/дм^3$ серебра, алюминия, мышьяка, бария, бериллия, кальция, кадмия, кобальта, хрома, цезия, меди, железа, галлия, магния, марганца, натрия, никеля, свинца, рубидия, селена, стронция, таллия, урана, ванадия, цинка в 5%-й азотной кислоте | |
| Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-2 (железо, никель, свинец, марганец, цинк) | ГСО 7272—96 |
| Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-3 (алюминий, мышьяк, кадмий, кобальт, хром, медь) | ГСО 7325—96 |
| Стандартный образец состава раствора ионов ртути | ГСО 7343—96 |

**Примечание.** Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *5.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Кислота азотная, осч, с содержанием: мышьяка, кадмия, меди, марганца, свинца, стронция, ванадия ≤ 0,01 мг/кг, хрома, никеля ≤ 0,02 мг/кг, таллия, цинка ≤ 0,05 мг/кг | ГОСТ 11125—84 |
| Кислота соляная, осч | ГОСТ 14261—77 |
| Водорода перекись, осч | ТУ 2611-003-25665344—08 |
| Дистиллированная вода | ГОСТ 6709—72 |
| Деионизованная вода | ГОСТ Р 52501—05 |

| | |
|---|---|
| Аргон жидкий или газообразный вч (99,998 %) | ТУ 2114-005-00204760—99 |
| Гелий газообразный вч (99,995 %) | ТУ 0271-135-31323949—05 |
| Комплексный раствор с содержанием элементов сравнения висмута, германия, индия, лития[6], скандия, тербия, иттрия 10 мг/дм$^3$ | |
| Раствор с содержанием элементов сравнения родия 10 мг/дм$^3$ | |
| Раствор настройки чувствительности масс-спектрометра с содержанием лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта 1 мкг/дм$^3$ или 10 мкг/дм$^3$ | |
| Раствор стандартного образца золота для ICP в 5%-й соляной кислоте | |
| Синтетическое моющее средство для мытья лабораторной посуды | |

**Примечание.** Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

### *5.3. Вспомогательные устройства и материалы*

| | |
|---|---|
| Система очистки воды, позволяющая получить дистиллированную и деионизованную воду | |
| Шкаф вытяжной химический | ТУ 25-11.1630—84 |
| Микроволновая система подготовки проб | ТУ 3442 001-31946633—03 |
| Ультразвуковая мойка, объем 9,5 дм$^3$ | ТУ 9451-012-55307168 |
| Газификатор или баллон для аргона | ГОСТ 949—73 |
| Баллон для гелия | ГОСТ 949—73 |
| Холодильник бытовой любого типа для хранения проб | |
| Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-19/9 | ГОСТ 25336—82 |

**Примечание.** Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с лучшими техническими характеристиками.

## 6. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений соблюдают меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004—91, имеются средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83 и соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019—09.

6.2. При работе необходимо соблюдать «Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабо-

раториях» и «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

6.3. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.005. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.4. При работе с микроволновой системой подготовки проб соблюдают правила, указанные в «Инструкции по правилам эксплуатации микроволновой системы подготовки проб».

6.5. При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в «Инструкции по правилам эксплуатации масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой».

## 7. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на масс-спектрометре, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

## 8. Требования к условиям измерений

8.1. При приготовлении растворов и подготовке проб в лаборатории соблюдают следующие условия:

– температура воздуха: (20 ± 5) °С;

– атмосферное давление: от 84,0 до 106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);

– влажность воздуха: от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на масс-спектрометре проводят в лабораторных помещениях, оборудованных согласно требованиям руководства по эксплуатации прибора. Градиент температуры не должен превышать 2 °С/ч согласно «Инструкции и Руководству по настройке и эксплуатации масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой».

## 9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка посуды, подготовка масс-спектрометра, приготовление растворов для градуировки, установление градуировочной характеристики.

### *9.1. Подготовка посуды*

Тефлоновые и кварцевые стаканы микроволновой системы пробоподготовки, пластиковую посуду (в том числе новые) отмывают в теплой проточной воде. Далее промывают в ультразвуковой мойке при температуре 45—50 °С: 3—4 раза в дистиллированной воде по 10 мин со сменой воды, затем 30 мин в азотной кислоте, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5 (обработку проводить в пластиковом контейнере). При определении ртути посуду необходимо промывать 1—2%-м раствором соляной кислоты (п. 9.3.8) или раствором 1%-й азотной кислоты, содержащий 5 мкг/дм$^3$ хлорида золота (п. 9.3.9). Затем промывают в дистиллированной воде 3—4 раза по 10 мин со сменой воды. Ополаскивают деионизованной водой. Посуду для микроволновой системы, пробирки для стандартных образцов хранят в герметично закрытом пластиковом контейнере, пробирки для приготовления проб и пробирки для готовых растворов проб (виалы для встроенного автоматического пробоотборника) хранят до использования в тефлоновых или полиэтиленовых емкостях в деионизованной воде.

Посуду для отбора и хранения проб многократного использования перед обработкой вышеуказанным способом промывают раствором синтетического моющего средства (2 г средства растворить в 1 000 см$^3$ воды), ополаскивают водопроводной водой.

Пипетки многократного использования промывают горячей проточной водой, замачивают на 24 часа в азотной кислоте, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5, промывают 4—5 раз в дистиллированной воде, меняя воду, ополаскивают деионизованной водой. Хранят в герметично закрытом пластиковом контейнере.

### *9.2. Подготовка масс-спектрометра*

Масс-спектрометр подготавливают к работе в соответствии с Инструкцией по эксплуатации прибора. Проводят настройку в режиме без газа-реактанта. Производят проверку чувствительности, уровня фона, уровня вторичных оксидных и двузарядных ионов. Используют раствор настройки чувствительности масс-спектрометра, содержащий 1 мкг/дм$^3$ лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта в 1%-й азотной кислоте. Затем производят переключение на режим работы с реакционной ячейкой. Для этого необходимо отредактировать значения, нужные для работы в режиме с гелием: напряжение на линзе, фокусирующей на квадруполь, смещающее напряжение на октополе, смещающее напряжение на квадруполе. Проводят настройку прибора в режиме с реакционной ячейкой, устанавливают скорость подачи гелия для получения оптимальной

чувствительности. Файл с настроечными параметрами сохраняют в программе прибора и при последующем измерении настройки могут потребоваться только для вытягивающих линз. Пример режима проведения измерений в табл. 3.

Перед проведением анализа, необходимо чтобы газ-реактант заполнил все подающие пути и реакционную ячейку, для этого установить скорость потока гелия 10 мл/мин и оставить прибор на 30 минут для стабилизации, после чего можно проводить измерение аналитического сигнала.

Таблица 3

**Условия выполнения анализа в реакционном режиме на масс-спектрометре**

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Мощность высокочастотного сигнала (Вт) | 1 500—1 600 |
| Расстояние от горелки до отбирающего конуса (мм) | 7—7,5 |
| Смещение горелки по горизонтали (мм) | –0,2 |
| Смещение горелки по вертикали (мм) | 0,8 |
| Скорость потока газа носителя (л/мин) | 0,9 |
| Скорость потока поддувочного газа (л/мин) | 0,34 |
| Насос для распылителя (об/мин) | 0,1 |
| Температура распылительной камеры (°С) | 2 |
| Вытягивающая линза 1 (В) | –2,7 |
| Вытягивающая линза 2 (В) | –141,5 |
| Смещающая омега-линза (В) | –22 |
| Омега-линза (отделяет ионы) (В) | 0,2 |
| Линза на входе реакционной ячейки (В) | –40 |
| Линза, фокусирующая на квадруполь (В) | –8 |
| Линза на выходе реакционной ячейки | –66 |
| Высокочастотное напряжение на октополе (В) | 150 |
| Смещающее напряжение на октополе (В) | –18 |
| Смещающее напряжение на квадруполе (В) | –16 |
| Период интегрирования при концентрации до 50 мкг/л (с) | 0,50 |
| Скорость подачи гелия (мл/мин) | 4,5—5,5 |
| Скорость подачи образца (мл/мин) | 0,4 |

### *9.3. Приготовление основных растворов*

*9.3.1. Приготовление растворов стандартных образцов* с использованием в качестве основного раствора многоэлементного стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$.

*9.3.2. Раствор № 1 с массовыми концентрациями ионов анализируемых элементов 100 мкг/дм$^3$.* Готовят из раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят дозатором или пипеткой 0,5 см$^3$ раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$ и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

*9.3.3. Раствор № 2 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 50 мкг/дм$^3$.* Готовят из раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ (100 см$^3$) вносят дозатором или пипеткой 0,25 см$^3$ (0,5 см$^3$) раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$ и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

*9.3.4. Раствор № 3 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мкг/дм$^3$.* Готовят из раствора № 1 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 100 мкг/дм$^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят дозатором или пипеткой 5 см$^3$ раствора № 1 и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

*9.3.5. Растворы внутреннего стандарта с массовыми концентрациями элементов сравнения (германий, индий, тербий, родий) 1 000 мкг/дм$^3$.* Готовят из основного раствора с массовыми концентрациями элементов сравнения 10 мг/дм$^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят дозатором или пипеткой 5,0 см$^3$ основного раствора с массовыми концентрациями элементов сравнения 10 мг/дм$^3$ и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полипропиленовой пробирке 2—3 дня.

*9.3.6. Раствор азотной кислоты 1%-й.* Отмеренные дозатором или пипеткой 4,7 см$^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,415 г/см$^3$ смешивают с 495 см$^3$ деионизованной воды, отмеренной цилиндром. Хранят в полиэтиленовой посуде.

*9.3.7. Раствор с массовыми концентрациями лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта 1 мкг/дм$^3$.* Настроечный раствор с массовыми концентрациями лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта

1 мкг/дм$^3$ применяют без дополнительных процедур подготовки. При использовании настроечного раствора для *ICP-MS* с более высоким содержанием элементов (например, 10 мкг/дм$^3$) проводят соответствующее разбавление его 1%-м раствором азотной кислоты. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ вносят дозатором или пипеткой 10 см$^3$ настроечного раствора с массовой концентрацией 10 мкг/дм$^3$ и доводят раствор до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

При использовании более концентрированных комплексных стандартных образцов или ГСО следует предварительно приготовить из них раствор с массовой концентрацией анализируемых элементов 10 мг/дм$^3$, далее приготовить растворы в соответствии с п. 9.3.2—9.3.4.

*9.3.8. Раствор соляной кислоты 1—2%-й.* Отмеренные дозатором или пипеткой 15,0 см$^3$ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/см$^3$ смешивают с 485 см$^3$ деионизованной воды, отмеренной цилиндром. Хранят в полиэтиленовой посуде.

*9.3.9. Раствор 1%-й азотной кислоты, содержащий 5 мкг/дм$^3$ хлорида золота.* Готовят из раствора стандартного образца золота для *ICP* в 5%-й соляной кислоте.

Сначала готовят раствор 1 000 мкг/дм$^3$ хлорида золота в 1%-й азотной кислоте.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят дозатором или пипеткой 0,05 см$^3$ раствора стандартного образца золота для *ICP* в 5%-й соляной кислоте и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полипропиленовой пробирке 1—2 месяца.

Затем готовят раствор 5 мкг/дм$^3$ в 1%-й азотной кислоте.

Отмеренные дозатором или пипеткой 5,0 см$^3$ раствора 1 000 мкг/дм$^3$ хлорида золота в 1%-й азотной кислоте смешивают с 990 см$^3$ 1%-й азотной кислоты, отмеренной цилиндром. Хранят в полиэтиленовой посуде.

### *9.4. Приготовление градуировочных растворов*

Растворы № 1, 2, 3, раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения (германий, индий, тербий, родий) 1 000 мкг/дм$^3$ и раствор 1%-й азотной кислоты в объемах, приведенных в табл. 4, дозатором вносят в пробирки (виалы) для автоматического пробоотборника вместимостью 6 см$^3$.

Таблица 4

**Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики (объем полученного раствора 5 см$^3$) кадмия, свинца, мышьяка, ртути[6]**

| Номер градуировочного раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Массовая концентрация элемента в градуировочных растворах, мкг/дм$^3$ | 0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 5,0 | 10,0 | 50,0 |
| Объем раствора № 3 10 мкг/дм$^3$, см$^3$ | – | 0,05 | – | 0,5 | – | – | – |
| Объем раствора № 2 50 мкг/дм$^3$, см$^3$ | – | – | 0,05 | – | 0,5 | – | – |
| Объем раствора № 1 100 мкг/дм$^3$, см$^3$ | – | – | – | – | – | 0,5 | 2,5 |
| Объем комплексного раствора внутреннего стандарта 1 000 мкг/дм$^3$, см$^3$ | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Объем раствора внутреннего стандарта родия 1 000 мкг/дм$^3$, см$^3$ | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Объем раствора 1%-й азотной кислоты, см$^3$ | 4,90 | 4,85 | 4,85 | 4,40 | 4,40 | 4,40 | 2,40 |

### *9.5. Построение градуировочной характеристики*

Градуировочная характеристика представляет зависимость интенсивности сигнала детектора от концентрации определяемых элементов. Градуировочную характеристику устанавливают ежедневно на приготовленных градуировочных растворах. Рабочую серию, состоящую из 5 растворов (для ртути – из 4 растворов), готовят непосредственно перед использованием путем разведения рабочих растворов определяемых элементов и растворов, содержащих элементы сравнения тербий, индий, германий, родий (внутренний стандарт) (табл. 4). Градуировочную характеристику с использованием 6—7 градуировочных растворов устанавливают при ожидаемой высокой концентрации определяемых компонентов в исследуемых пробах.

Определение градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов градуировки выполняются программным обеспечением спектрометра.

[6] При установлении градуировочной характеристики для ртути максимальная массовая концентрация градуировочного раствора не более 1 мкг/дм$^3$.

### *9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики*

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед началом анализа проб и после проведения серии измерений из 15—20 растворов анализируемых проб. Проверка заключается в измерении содержания элемента в 1—2 градуировочных растворах, массовая концентрация которых соответствует массовым концентрациям в анализируемых пробах.

Градуировка признается стабильной, если расхождение между известным значением массовых концентраций определяемого элемента в растворе для градуировки и обнаруженным значением концентраций в этом растворе не превышает 15 % (норматив контроля):

$$|C_i - C| \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C$ – аттестованное (расчетное) значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/дм$^3$;

$C_i$ – измеренное значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/дм$^3$;

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/дм$^3$, рассчитываемый по формуле:

$$K_{гр} = 0{,}10 \cdot C$$

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики (1) эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

## 10. Порядок выполнения измерений

### *10.1. Отбор проб*

Отбор и подготовку лабораторной и аналитической пробы к испытанию проводят в соответствии с требованиями нормативного документа на конкретный вид продукта и согласно ГОСТ EN 13804—13.

Отобранные пробы должны быть представительны по отношению к исходному объекту контроля.

При взятии лабораторной пробы из исходного объекта, приготовлении аналитической пробы и хранении пробы необходимо соблюдать меры предосторожности для предотвращения загрязнения проб определяемыми элементами или их потерь при обращении с ними и их транспортировании.

Лабораторные и аналитические пробы следует хранить в условиях, препятствующих изменению их химического состава (в результате подсушивания, испарения или порчи).

Возможно хранение проб в холодильнике (при температуре от 0 до 4 °С) до 2 суток или длительное хранение при замораживании.

### *10.2. Подготовка проб*

10.2.1. Подготовку проб проводят способом кислотной минерализации в микроволновой системе подготовки проб в соответствии с ГОСТ 31671—12.

Для проведения минерализации из объединенной аналитической пробы для испытаний отбирают две параллельные аналитические пробы (две навески или два объема) испытуемого продукта. Вместо сосудов из политетрафторэтилена (*FEP*) предпочтительнее использовать сосуды из перфторэтиленпропилена (*TFM*) или перфторалкоксиполимера (*PFA*). Кварцевые сосуды рекомендуется использовать при определении ртути и при температурах минерализации свыше 230 °С.

10.2.2. Подготовку проб проводят в вытяжном шкафу. Готовят холостую пробу и контрольную (проверочную) пробу. В качестве контрольной пробы служат пробы с добавкой известного количества определяемого элемента или стандартные образцы с соответствующей матрицей с известной концентрацией.

Для каждой серии измерений готовят холостую пробу, повторяя процедуру подготовки проб, содержащих все компоненты, кроме исследуемой пробы продукта. Для этого используют посуду из той же партии, которая используется для анализа, и добавляют реактивы, что и в анализируемых пробах, объем пробы заменяют соответствующим объемом деионизованной воды.

Для учета погрешностей пробоподготовки, разбавления, транспортных помех, улучшения прецизионности при подготовке к пробам добавляют элемент сравнения (внутренний стандарт). В качестве внутреннего стандарта рекомендуется использовать комплексный раствор с содержанием элементов сравнения (Bi, Ge, In, $^{6}$Li, Sc, Tb, Y) 10 мг/дм$^3$ и раствор с содержанием элемента сравнения родия ($^{103}$Rh) 10 мг/дм$^3$.

Массовая концентрация внутреннего стандарта должна быть одинаковой в градуировочных растворах, анализируемых и холостых пробах.

10.2.3. Подготовка жидких продуктов.

При анализе жидких молочных продуктов пробу объемом 3,5 см$^3$ с помощью дозатора жидкости вносят в кварцевые вкладыши или в тефлоновые автоклавы микроволновой системы подготовки проб, добавляют дозатором 0,05 см$^3$ комплексного раствора внутреннего стандарта ($^{209}$Bi, $^{73}$Ge, $^{115}$In, $^{6}$Li, $^{45}$Sc, $^{159}$Tb, $^{89}$Y) с массовой концентрацией ионов элементов сравнения 1 000 мкг/дм$^3$, 0,05 см$^3$ раствора внутреннего стандарта родия ($^{103}$Rh) с массовой концентрацией ионов 1 000 мкг/дм$^3$, до-

бавляют дозатором 4,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,415 $г/см^3$. Оставляют на 5—10 мин открытыми, добавляют 1,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Автоклавы с внесенной пробой закрывают и устанавливают в микроволновую систему подготовки проб в соответствии с инструкцией.

*Пример программы разложения проб*

Разложение пробы в микроволновой системе при температуре 150 °С в течение 10 мин, далее при 200 °С в течение 15 мин, давление 40 *bar*.

Полученный минерализат количественно переносят в мерную пластиковую колбу объемом 50 $см^3$, автоклавы промывают 2—3 раза деионизованной водой, смыв так же переносят в колбу, при определении ртути в минерализат вносят 0,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят полученный объем до метки деионизованной водой, перемешивают.

Подготовленные растворы используют для измерений массовых концентраций элементов.

10.2.4. Подготовка твердых и сгущенных молочных продуктов.

При анализе твердых и сгущенных молочных продуктов пробу массой 0,5 г вносят в кварцевые вкладыши или в тефлоновые автоклавы микроволновой системы подготовки проб, добавляют дозатором 0,1 $см^3$ комплексного раствора внутреннего стандарта ($^{209}Bi$, $^{73}Ge$, $^{115}In$, $^{6}Li$, $^{45}Sc$, $^{159}Tb$, $^{89}Y$) с массовой концентрацией ионов элементов сравнения 1 000 $мкг/дм^3$, 0,1 $см^3$ раствора внутреннего стандарта родия ($^{103}Rh$) с массовой концентрацией ионов 1 000 $мкг/дм^3$, 6,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,415 $г/см^3$. Оставляют на 5—10 мин открытыми, добавляют 3,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Автоклавы с внесенной пробой закрывают и устанавливают в микроволновую систему подготовки проб в соответствии с инструкцией.

*Пример программы разложения проб*

Разложение пробы в микроволновой системе при температуре 145 °С в течение 5 мин, далее при 170 °С в течение 10 мин, далее при 190 °С в течение 20 мин, давление 50 *bar*.

Полученный минерализат количественно переносят в мерную пластиковую колбу объемом 100 $см^3$, автоклавы промывают 2—3 раза деионизованной водой, смыв так же переносят в колбу, при определении ртути в минерализат дополнительно вносят 0,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят полученный объем до метки деионизованной водой, перемешивают.

Подготовленные растворы используют для измерений массовых концентраций элементов.

10.2.5. При необходимости перевода взятого объема жидкой пробы ($см^3$) в весовое количество (г) необходимо аналогичный объем данной пробы взвесить.

### *10.3. Порядок выполнения измерений*

10.3.1. Измерение кадмия, свинца, мышьяка.

10.3.1.1. Перед началом измерения подготовленных проб измеряют 1—2 градуировочных раствора, соответствующих концентрации анализируемого элемента в пробе. Для выявления и учета возможных изменений чувствительности прибора повторные измерения градуировочных растворов и контрольных (проверочных) проб (п. 10.2.2) проводят через 15—20 образцов. Замер проводят с учетом внесенного внутреннего стандарта, используя программное обеспечение масс-спектрометра.

10.3.1.2. При измерении мышьяка в качестве элемента сравнения рекомендуется использовать германий ($^{72}Ge$), при измерении кадмия – индий ($^{115}In$), при измерении свинца – тербий ($^{159}Tb$).

10.3.1.3. При измерении растворов проб с массовой концентрацией выше 25 мкг/$дм^3$ для свинца, и 50 мкг/$дм^3$ для остальных элементов рекомендуется провести дополнительное разбавление пробы, учитывая данное разбавление при вычислении результатов (коэффициент К).

10.3.2. Измерение ртути.

10.3.2.1. Перед началом измерения подготовленных проб измеряют градуировочный раствор минимальной концентрации.

Проводят измерение ртути в пробах, затем измерение градуировочных растворов от самого низкого к более концентрированному (для минимизации «эффекта памяти»).

Для промывания подающих путей прибора от ртути в качестве моющего раствора используют раствор 1%-й азотной кислоты, содержащий 5 мкг/$дм^3$ хлорида золота (п. 9.3.9), устанавливают время промывания: 120 с – после анализа градуировочных и контрольных проб, 50 с – после анализа проб исследуемых образцов.

Для выявления и учета возможных изменений чувствительности прибора через 15—20 образцов проводят измерения градуировочного раствора (минимальной концентрации) и контрольных (проверочных) проб (п. 10.2.2). Замер проводят с учетом внесенного внутреннего стандарта, используя программное обеспечение масс-спектрометра.

10.3.2.2. При измерении ртути в качестве элемента сравнения рекомендуется использовать родий ($^{103}Rh$).

10.3.2.3. При измерении растворов проб с массовой концентрацией ртути выше 1,0 мкг/$дм^3$ рекомендуется провести дополнительное разбавление пробы, учитывая данное разбавление при вычислении результатов (коэффициент *К*).

10.3.3. Для каждой пробы выполняют 2 параллельных измерения.

## 11. Обработка результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию определяемого элемента в продукте рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(\bar{a} - \bar{x}_n) \cdot V_1 \cdot K}{m(V)}, \text{ где} \qquad (2)$$

$C$ – массовая концентрация определяемого элемента в продукте, мкг/г(мл) (мг/кг(л);

$\bar{a}$ – среднее значение массовой концентрации элемента в растворе пробы, мкг/дм$^3$;

$\bar{x}_n$ – среднее значение массовой концентрации элемента в растворе холостой пробы, мкг/дм$^3$;

$V_1$ – объем минерализованной пробы, дм$^3$;

$K$ – коэффициент разбавления минерализованной пробы;

$m(V)$ – масса (объем) образца, взятая для минерализации, г (мл).

11.2. За результат измерения $\bar{C}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений $C_1$, $C_2$, для которых выполняется условие:

$$|C_1 - C_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \frac{C_1 + C_2}{2}, \text{ где} \qquad (3)$$

$r$ – предел повторяемости, %.

Значения предела повторяемости приведены в табл. 5.

При невыполнении условия (3) получают дополнительно еще два результата параллельных определений.

Если максимальное абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами измерений не превышает критического диапазона, относительное значение которого приведено в табл. 5 для $P = 0{,}95$ и $n = 4$, т. е. если

$$|C_{max} - C_{min}| \le 0{,}01 \cdot \mathrm{CR}_{0.95} \cdot \frac{C_1 + C_2 + C_3 + C_4}{4}, \qquad (4)$$

то в этом случае все четыре результата признают приемлемыми и за окончательный результат принимают среднее арифметическое четырех измерений, полученных в условиях повторяемости.

При невыполнении условия (4) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану четырех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений). Дополнительно выявляют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условий (3) и (4).

Таблица 5

**Значения пределов повторяемости, критического диапазона, внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0,95$**

| Диапазон измерений массовых концентраций элемента в **продукте**, мг/кг (л) | Диапазон массовых концентраций элемента в **растворе** для анализа, мкг/дм$^3$ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), $r$, % | Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между наибольшим и наименьшим результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), $CR_{0,95}(4)$, % | Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), $R_л$, % |
|---|---|---|---|---|
| Мышьяк | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0024 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,030 до 10,0 вкл. | от 0,17 до 50 | 33 | 44 | 36 |
| Кадмий | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0004 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,006 до 10,0 вкл. | от 0,03 до 50 | 15 | 19 | 39 |
| Свинец | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,0066 до 0,7 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,090 до 10,0 вкл. | от 0,46 до 50 | 16 | 21 | 28 |
| Ртуть | | | | |
| В молоке и жидких продуктах: от 0,001 до 0,015 вкл. В густых и твердых продуктах: от 0,01 до 0,2 вкл. | от 0,05 до 1,0 | 16 | 20 | 31 |

## 12. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$(\overline{C} \pm \Delta_л)$, мг/кг(л), где (5)

$\overline{C}$ – результат измерений массовой концентрации мышьяка, кадмия, свинца, ртути в молоке и молочных продуктах, мг/кг(л);

$\Delta_л$ – характеристика лабораторной погрешности, мг/кг(л) при $P = 0{,}95$, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_л = \frac{\delta_л \cdot \overline{C}}{100}, \text{ где} \qquad (6)$$

$\delta_л$ – относительное значение характеристики лабораторной погрешности, %.

Значение $\delta_л$ приведено в табл. 2.

**Примечание.** При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

## 13. Контроль точности результатов измерений

*13.1.* Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—02.

*13.2.* Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации определяемого элемента в образцах исследуемых продуктов с одинаковым содержанием элемента.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100 \le R_л, \text{ где} \qquad (7)$$

$C_1$ и $C_2$ – результаты измерений массовой концентрации определяемого элемента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами, мг/кг(л) (мкг/г(мл));

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности, %.

Значения предела внутрилабораторной прецизионности приведены в табл. 5.

Если условие (7) не выполнено, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

***13.3.*** Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок.

*Образцами для контроля процедуры измерений являются образцы* исследуемых продуктов с внесенными в них добавками аттестованного раствора определяемого элемента, подготовленного в соответствии с п. 9.3.2.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K$.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\overline{C}' - \overline{C} - C_д|, \text{ где} \quad (8)$$

$\overline{C}'$ – результат измерений массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3), мкг/дм$^3$;

$\overline{C}$ – результат измерений массовой концентрации элемента в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3), мкг/дм$^3$;

$C_д$ – величина введенной добавки, мкг/дм$^3$.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{C}'} + \Delta^2_{л,\overline{C}}}, \text{ где} \quad (9)$$

$\Delta_{л,\overline{C}'}$, $\Delta_{л,\overline{C}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, рассчитанные по формулам:

$$\Delta_{л,\overline{C}'} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{C}', \quad (10)$$

$$\Delta_{л,\overline{C}} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{C} \quad (11)$$

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

***13.4.*** Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются аттестованные смеси с соответствующей матрицей (молочные продукты).

Измерения массовой концентрации элементов в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля точности $K$.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\bar{C}_i - C_{am}|, \text{ где} \quad (13)$$

$\bar{C}_i$ – результат контрольного измерения массовой концентрации элементов в образце для контроля – среднее арифметическое результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (3), мг/кг(л);

$C_{am}$ – аттестованное значение массовой концентрации определяемых элементов в образце для контроля, мг/кг(л).

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ где} \quad (14)$$

$\Delta_л$ – характеристика абсолютной лабораторной погрешности измерения определяемых элементов (мг/кг), рассчитанная по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_{am}, \text{ где} \quad (15)$$

$\delta_л$ – характеристика относительной лабораторной погрешности измерения (%) определяемых элементов, приведенная в табл. 2.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (16)$$

При невыполнении условия (16) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

**Примечание.** При использовании настоящих методических указаний целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими методическими указаниями, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Методические указания разработаны Федеральным бюджетным учреждением науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (Уланова Т. С., Зайцева Н. В., Стенно Е. В., Вейхман Г. А., Гилева О. В., Недошитова А. В., Баканина М. А.).

gost.e-ecolog.ru