ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1314-2002

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Методика определения содержания токсичных элементов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

МАЛАКО І МАЛОЧНЫЯ ПРАДУКТЫ

Методыка вызначэння ўтрымання таксічных элементаў цынку, кадмія, свінцу і медзі метадам інверсійнай вольтамперарметрыі на аналізатарах тыпу ТА

Издание официальное



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 637.073.051(083.74) МКС 67.100.01 (КГС Н08)

Ключевые слова: молоко, продукты молочные, метод измерений, содержание элементов, метод инверсионной вольтамперометрии, цинк, кадмий, свинец, медь

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН УП «Борисовводоканал», ООО «НПП Техноаналит», г. Томск

ВНЕСЕН Управлением метрологии и радиометрического контроля Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 15 мая 2002 г. № 24

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения 2
4 Характеристики погрешности результатов анализа 2
5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условиям проведения анализа 3
5.1 Средства измерений 3
5.2 Вспомогательное оборудование 4
5.3 Реактивы и материалы 4
5.4 Условия проведения анализа 5
6 Метод измерения 5
7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала 5
8 Подготовка к выполнению анализа 6
8.1 Подготовка лабораторной посуды 6
8.2 Приготовление растворов 6
8.3 Подготовка рабочего электрода и электрода сравнения 7
8.4 Подготовка прибора 8
8.5 Подготовка проб 10
9 Проведение анализа 11
9.1 Одновременное определение цинка, кадмия, свинца, меди 11
9.2 Раздельное определение кадмия, свинца, меди и цинка 12
9.3 Раздельное определение кадмия и свинца, меди, цинка 12
9.4 Определение содержания цинка, кадмия, свинца, меди без ультрафиолетового облучения 12
10 Обработка результатов 13
10.1 Расчет содержания цинка, кадмия, свинца, меди в пробе 13
10.2 Форма представления результатов анализа 14
11 Контроль качества результатов анализа 15
11.1 Оперативный контроль сходимости 15
11.2 Оперативный контроль воспроизводимости 15
11.3 Контроль точности результатов анализа 15
Приложение А Расчет контроля точности с использованием стандартных образцов, по составу аналогичных пробам анализируемых объектов 19
Приложение Б Библиография 20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ
Методика определения содержания токсичных элементов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

МАЛАКО І МАЛОЧНЫЯ ПРАДУКТЫ
Методыка вызначэння ўтрымання таксічных элементаў цынку, кадмія, свінцу і медзі методам інверсійнай вольтамперометрыі на аналізатарах тыпу ТА

MILK AND DAILY PRODUCTS
Methods of definition contents of toxic elements zinc, cadmium, lead and copper bystripping voltaimmetric analysis on analyzers type TA

Дата введения 2003-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на молоко и молочные продукты и устанавливает методику определения в них содержания цинка (Zn), кадмия (Cd), свинца (Pb) и меди (Cu) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Обязательные требования безопасности при выполнении измерений изложены в разделе 7.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы (НД):

СТБ 1036-97 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019-80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.031-83 Система стандартов безопасности труда. Работы со ртутью. Требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 892-89 Калька бумажная. Технические условия

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174-77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4456-75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4521-78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия
ГОСТ 4658-73 Ртуть. Технические условия
ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия
ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия.
ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Аликвота – объем минерализата, отбираемый для анализа.

Добавка – рекомендуемый программой объем контрольного раствора, вносимый в раствор пробы в процессе измерения.

Контрольный раствор – раствор с заданной массовой концентрацией ионов, приготовленный из основного раствора.

Основной раствор – исходный раствор для приготовления контрольного раствора.

Объем минерализата – объем бидистиллированной воды, в которой растворена зола.

Резервная проба – параллельная проба, результат анализа которой используется в случае расхождения результатов анализа двух других параллельных проб свыше допустимого значения.

Фоновый раствор – раствор концентрированной муравьиной кислоты объемом 0,2 $см^3$ в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

4 Характеристики погрешности результатов анализа

Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди в пробах молока и молочных продуктов методом ИВ приведены в таблице 1.

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа проб молока и молочных продуктов для всех диапазонов определяемых концентраций элементов при доверительной вероятности P = 0,95 численные значения погрешностей и их составляющих не превышают значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 – **Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания элементов в пробах молока и молочных продуктов методом ИВ при P = 0,95**

Характеристики погрешности и ее составляющих	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид зависимости значений характеристик погрешности и ее составляющих от определяемых концентраций элемента, мг/кг
Показатель сходимости – $\sigma_{c\,\Delta}$	Для цинка 0,2 – 50	$\lg \sigma_{c\,\Delta} = 1{,}199 \lg X - 1{,}418$
		$\lg y_{\left(\begin{smallmatrix}0\\\Delta\end{smallmatrix}\right)} = 0{,}958 \lg X - 0{,}897$
		$\lg \Delta_c = 0{,}935 \lg X - 0{,}955$
		$\lg \Delta = 1{,}011 \lg X - 0{,}632$
Показатель воспроизводимости – $\sigma_{\left(\begin{smallmatrix}0\\\Delta\end{smallmatrix}\right)}$	Для кадмия 0,005 –1,5	$\lg \sigma_{c\,\Delta} = 1{,}094 \lg X - 1{,}106$
		$\lg \sigma_{(\Delta)} = 0{,}944 \lg X - 1{,}00$
		$\lg \Delta_c = 0{,}783 \lg X - 1{,}130$
		$\lg \Delta = 0{,}915 \lg X - 0{,}684$
Показатель правильности – Δ_c	Для свинца 0,02 – 2,0	$\lg \sigma_{c\,\Delta} = 1{,}068 \lg X - 1{,}155$
		$\lg \sigma_{(\Delta)} = 0{,}826 \lg X - 1{,}103$
		$\lg \Delta_c = 0{,}617 \lg X - 1{,}213$
		$\lg \Delta = 0{,}806 \lg X - 0{,}721$
Показатель точности – Δ	Для меди 0,1 – 15	$\lg \sigma_{c\,\Delta} = 0{,}940 \lg X - 1{,}193$
		$\lg \sigma_{(\Delta)} = 0{,}886 \lg X - 0{,}959$
		$\lg \Delta_c = 0{,}797 \lg X - 0{,}996$
		$\lg \Delta = 0{,}875 \lg X - 0{,}634$

5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условиям проведения анализа

5.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА по паспорту на прибор в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

В комплект анализатора входят:

– рабочий электрод – ртутно-пленочный на серебряной подложке;

– электрод сравнения – хлоросеребряный;

– стаканчики из оптически прозрачного кварцевого стекла марки КУ-1, КУ-2, КУВИ вместимостью 20 см^3.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, второго класса точности.

Дозаторы пипеточные типа П 1 по [1] с дискретностью установки доз 0,01 – 1,00 см^3 (10 – 1000 мкл).

Посуда мерная лабораторная стеклянная второго класса точности по ГОСТ 1770 (колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 и 1000,0 см^3; цилиндры мерные на 10,0 см^3 или пробирки мерные на 10,0; 15,0 см^3).

Пипетки градуированные стеклянные по ГОСТ 29227 второго класса точности вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3.

5.2 Вспомогательное оборудование

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или других марок.

Печь муфельная типа ПМ-8 или лабораторная камерная электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

Печь двухкамерная ПДП, обеспечивающая поддержание заданных температурных режимов для выпаривания в диапазоне от 70 до 400 °С и для озоления в диапазоне от 300 до 600 °С с погрешностью ± 15 °С.

Редуктор для газопламенной обработки по ГОСТ 13861 с манометром (250 ±1) атм по ГОСТ 2405.

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к прибору.

Щипцы тигельные (поставка с прибором).

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

Сменные наконечники к дозаторам объемом 0,01 – 1,00 $см^3$.

5.3 Реактивы и материалы

Государственный стандартный образец состава растворов ионов цинка СО РБ 03 00 37.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов кадмия СО РБ 03 00 25.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов свинца СО РБ 03 00 33.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов меди СО РБ 03 00 26.

Калька бумажная по ГОСТ 892.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, ч.д.а. или х.ч.*

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174, ч.д.а. или х.ч.*

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ч.д.а, или х.ч.

Калий хлористый по [5], о.с.ч.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236, ч.д.а или х.ч.*

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456, ч.д.а. или х.ч.*

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по ГОСТ 4521, х.ч.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848, х.ч.

Вода бидистиллированная по [2].

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Азот газообразный и жидкий по ГОСТ 9293 или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 % в баллонах, о.с.ч.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х.ч.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, о.с.ч.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, ч.д.а. или х.ч.

Бумага индикаторная по [3].

Примечания

1 Реактивы отмеченные знаком (*) применяют при отсутствии стандартных образцов.

2 Допускается использование реактивов стандартных образцов с метрологическими характеристиками не ниже вышеуказанных.

3 Допускается вместо воды бидистиллированной по [1] использовать воду дистиллированную по ГОСТ 6709, дважды перегнанную в присутствии серной кислоты и калия марганцовокислого (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора калия марганцовокислого в 1 $дм^3$ воды).

5.4 Условия проведения анализа

При выполнении анализов должны соблюдаться следующие условия:
– температура окружающего воздуха – (25 ± 10) °С;
– относительная влажность воздуха – (65 ± 15) %;
– атмосферное давление – (760 ± 60) мм рт.ст. или (1,01 ± 0,08)10^5 Па;
– напряжение питающей сети – (220 ± 11) В.

6 Метод измерений

Методика предусматривает предварительную подготовку проб молока и молочных продуктов и последующий анализ водного раствора пробы методом ИВ.

Сущность метода ИВ состоит в предварительном электронакоплении (электролиза) определяемых элементов в течение заданного времени на рабочем ртутно-пленочном электроде и последующем растворении накопленных на электроде элементов. При этом каждый элемент растворяется в определенном диапазоне потенциалов, а возникающий ток имеет форму пика. Потенциал пика идентифицирует элемент, а максимальный ток пропорционален концентрации элемента.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) для цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты равны:

Zn (– 0,9 ± 0,1) В;
Cd (– 0,6 ± 0,1) В;
Pb (– 0,4 ± 0,1) В;
Cu (– 0,1 ± 0,1) В.

При потенциале накопления минус 1,4 В на электроде накапливаются все элементы.

Концентрацию элементов в пробе определяют по методу добавок контрольных растворов элементов.

Если концентрация элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, необходимо уменьшить аликвоту из подготовленной к измерению пробы или разбавить подготовленную к измерению пробу или взять меньшую аликвоту.

Если концентрация элементов в пробе выходит за нижнюю границу диапазона определяемых концентраций, необходимо увеличить аликвоту из подготовленной к измерению пробы или увеличить время электронакопления.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе подготовки проб согласно настоящей методике.

7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала

7.1 Требования безопасности

7.1.1 Требования электробезопасности – по ГОСТ 12.2.003; ГОСТ 12.2.007.0; ГОСТ 12.3.019;

7.1.2 Требования пожарной безопасности – по ГОСТ 12.1.004 и пожарной защиты – по ГОСТ 12.4.009.

7.1.3 Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами – согласно требованиям инструкций для проведения работ в помещении.

7.1.4 Требования техники безопасности при работе с анализаторами типа ТА – по паспорту на прибор.

7.1.5 Требования безопасности при работе со ртутью – по ГОСТ 12.3.031 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Металлическую ртуть (не более 0,25 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку. Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа). Все работы со ртутью проводить под вытяжкой. Запрещается работать на приборе без защитных очков или защитного экрана (обычное стекло), не пропускающих ультрафиолетовое излучение.

7.2 Требования к квалификации персонала

К выполнению анализа и обработке полученных результатов допускаются лица, владеющие техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа, прошедшие обучение приемам работы на вольтамперометрическом анализаторе типа ТА, освоившие выполнение операций, предусмотренных настоящим стандартом.

8 Подготовка к выполнению анализа

8.1 Подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают 1 – 2 %-ным раствором двууглекислого натрия, затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтром с двууглекислым натрием, ополаскивают водопроводной и бидистиллированной водой, затем обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1 – 0,2 $см^3$ или четыре-шесть капель), нагревают на плитке при температуре от 300 до 350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре от 500 до 600 °С в течение от 20 до 30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе или закрытыми калькой.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Основные растворы с массовой концентрацией 100,0 $мг/дм^3$ цинка, кадмия, свинца и меди приготавливают:

а) из государственных стандартных образцов состава растворов ионов (ГСО) с аттестованными концентрациями элементов 1,0 $г/дм^3$ (1,0 $мг/см^3$).

В мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вносят по 5,0 $см^3$ стандартных образцов состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

Примечание – Рекомендуется использовать требования инструкции по применению ГСО;

б) из солей металлов по ГОСТ 4212.

На аналитических весах берут навески соответствующих реактивов по таблице 2 и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 1000,0 $см^3$. Добавляют кислоты согласно таблице 2 и приблизительно 300 $см^3$ воды. Растворы в колбах доводят до меток бидистиллированной водой.

Относительная погрешность приготовления данных растворов не должна превышать 0,3 %.

Таблица 2 – **Приготовление основных растворов**

Наименование реактива	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Объем добавляемой кислоты, $см^3$
Цинк сернокислый 7-водный	0,4398	–	0,5
Кадмий сернокислый	0,2281	–	
Свинец (II) азотнокислый	0,1600	Высушить при 105 °С до постоянного веса	1,0
Медь (II) сернокислая 5-водная	0,3929	–	

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.2.2 Контрольные растворы ионов определяемых элементов с концентрацией 10,0; 1,0 $мг/дм^3$ готовят путем последовательного десятикратного разведения основного раствора по таблице 3.

Таблица 3 – **Приготовление контрольных растворов**

Концентрация основного раствора, $мг/дм^3$	Отбираемый объем, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация контрольного раствора, $мг/дм^3$	Срок хранения, дн
100,0	5,00	50,0	10,00	30
10,0	5,00	50,0	1,00	14

8.2.3 Приготовление раствора хлористого калия с концентрацией 1,0 моль/дм

На аналитических весах берут навеску (7,46 ± 0,01) г хлористого калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.4 Приготовление 3 %-ного раствора марганцовокислого калия

На аналитических весах берут навеску 3,0 г марганцовокислого калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.5 Приготовление фонового раствора

Растворяют 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты в 10 см^3 бидистиллированной воды.

8.3 Подготовка рабочего электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка рабочего ртутно-пленочного электрода

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ) представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм, длиной от 5 до 7 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути механическим или электрохимическим способами.

Предварительно рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Тщательно промывают бидистиллированной водой и амальгамируют.

8.3.1.1 Механический способ амальгамирования электрода

Опускают часть серебряной проволоки от 1 до 2 мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее необходимо удалить мокрой фильтровальной бумагой или другим неамальгамированным рабочим электродом и затем электрод промывают бидистиллированной водой.

8.3.1.2 Электрохимический способ амальгамирования электрода

Устанавливают в ячейку А анализатора ТА хлоросеребряный электрод сравнения, неамальгамированный рабочий электрод и бюкс с насыщенным раствором азотнокислой ртути. В программе VALAB выполняют команду «Программа/Электролиз». В появившуюся на экране таблицу вносят значение тока электролиза 2,5 мА и длительность времени электролиза 360 с. Выполняют команду «Начать накопление пленки».

Если текущее значение тока электролиза менее 2,5 мА (зависит от сопротивления хлоросеребряного электрода), необходимо увеличить время электролиза. Время электролиза t в секундах рассчитывают по формуле

$$t = \frac{900}{I_{тек}}, \qquad (1)$$

где $I_{тек}$ – текущее значение тока электролиза, мА.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении неамальгамированных участков на поверхности электрода.

Амальгамированный РПЭ следует хранить в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

8.3.2 Подготовка к работе хлоросеребряного электрода сравнения

Хлоросеребряный электрод сравнения (ЭС) представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытую хлористым серебром, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором хлористого калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлористого калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе хлористого калия для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором хлористого калия не реже одного раза в неделю.

ЭС следует хранить в одномолярном растворе хлористого калия.

8.4 Подготовка прибора

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений, порядок работы и настройка программы приведены в паспорте на данный прибор и в справочном руководстве программы вольтамперометрического анализа.

8.4.1 Установка параметров настройки:

Диапазон измерения токов – ± 20мкА;
Метод расчета пиков – по высоте;
Порядок фильтра – 2-й;
Порядок производной – выкл.;
Авторазметка – вкл.

8.4.1.1 Подготавливают программу «Отмывка РПЭ» для отмывки стаканчиков и электродов, если в каталоге такая программа отсутствует.

Вид экрана с заданными параметрами представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – **Программа «Отмывка РПЭ»**

8.4.1.2 Подготавливают (если в каталоге нет) программу «Определение ТМ» для выполнения измерений со следующими параметрами. Вид экрана с заданными параметрами представлен на рисунке 2.

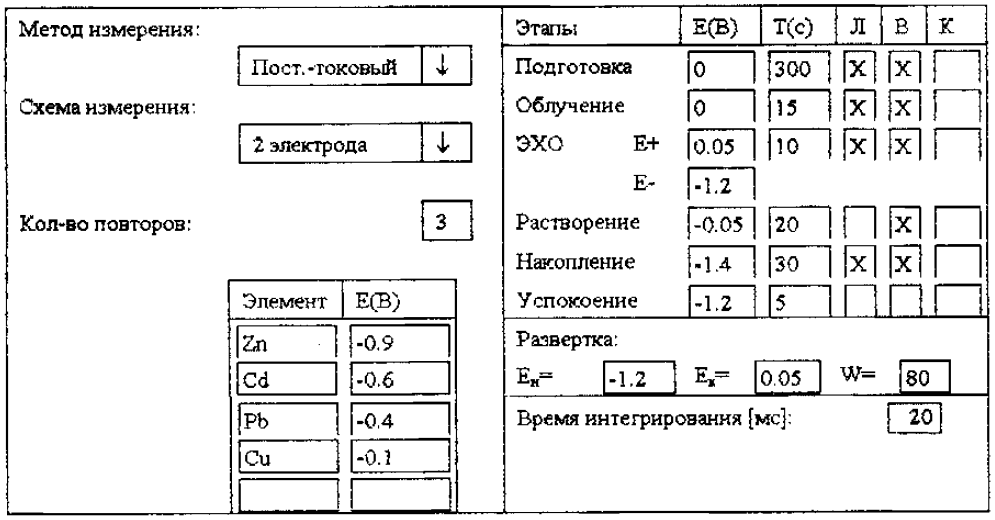

Рисунок 2 – **Программа «Определение ТМ»**

8.4.2 Отмывка стаканчиков и электродов

Перед анализом каждой пробы необходимо проводить отмывку стаканчиков и электродов:

8.4.2.1 Из каталога готовых трасс загружают программу «Отмывка РПЭ» по 8.4.1.1.

8.4.2.2 Подготовленные по 8.3 РПЭ, ЭС и стаканчики с бидистиллированной водой от 10 до 12 см^3 устанавливают в анализатор и запускают команду «Измерение/Фон». Получают три вольтамперограммы. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому вольтамперограммы обработке не подлежат.

8.4.2.3 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.4.3 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту – холостой опыт (фон)

8.4.3.1 Загружают программу «Определение ТМ» по 8.4.1.2.

8.4.3.2 В стаканчики наливают фоновый раствор.

Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и выполняют команду «Измерение/ Фон».

8.4.3.3 Устанавливают масштаб вывода 0,10 – 0,25 мкА.

Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считают чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

8.4.3.4 При наличии на вольтамперограммах пиков определяемых элементов содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, повторяют измерение фона. Если пики металлов присутствуют на уровне шумов, их следует измерить и учитывать (включение «Учет фона»). Уровень шумов – 50 пикоампер.

8.4.3.5 Дальнейшие измерения проводят в проверенных на чистоту стаканчиках.

8.4.4 Проверка работы РПЭ методом «введено – найдено»

Проверку РПЭ проводят:

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого значения;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пика цинка.

8.4.4.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по 8.4.3 вносят по 0,04 см^3 контрольных растворов ионов Zn, Cd, Pb и Cu с концентрацией 1,0 мг/ дм^3.

8.4.4.2 В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с.

Примечание – Облучение раствора в течение 300 с для дезактивации растворенного кислорода необходимо проводить только один раз. При последующих измерениях в этом растворе, если в облучаемый раствор не вносятся компоненты мешающие определению, можно уменьшить время подготовки до 30 с.

8.4.4.3 Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы (фон плюс контрольный раствор). Вид таблицы представлен на рисунке 3.

Объем аликвоты [см^3];	1.000
Объем минерализата [см^3];	1.000
Масса навески по каналам [г]:	
1 – 1.000 2 – 1.000	3 – 1.000

Рисунок 3 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба»**

Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 мкА, запустив команду «Пуск».

8.4.4.4 После серии измерений исключают при необходимости невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения необходимо повторить.

8.4.4.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пики элементов). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов.

8.4.4.6 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавок контрольных растворов.

Вид таблицы представлен на рисунке 4.

Элементы	*C* [мг/дм^3]	*V* [см^3]
Zn	1	0,04
Cd	1	0,04
Pb	1	0,04
Cu	1	0,04

Рисунок 4 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба с добавкой»**

Вносят в каждый стаканчик по 0,04 см^3 контрольных растворов ионов Cd, Pb, Cu и Zn с концентрацией 1,0 мг/дм^3 и запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

8.4.4.7 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов.

8.4.4.8 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пиков тяжелых металлов на уровне шумов в микроамперах включают «Учет фона». Если полученные значения концентраций каждого элемента входят в интервал от 0,030 до 0,050 мг/дм^3, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,022 мг/дм^3 – получено, 0,040 мг/дм^3 – введено), проверку РПЭ следует повторить с новым фоновым раствором.

8.5 Подготовка проб

8.5.1 Отбор и хранение проб по СТБ 1036 и другим НД для данного вида продукции.

8.5.2 Предварительная подготовка проб молока и молочных продуктов проводится путем озоления. Одновременно готовят две параллельные и одну резервную пробы с соответствующей маркировкой типа пробы.

В кварцевый стаканчик (тигель) емкостью от 20 до 50 см^3, предварительно проверенный на чистоту по 8.4.3, помещают навеску анализируемой пробы, взвешенной с точностью до 0,01 г: молока, кисломолочных продуктов, сметаны, сливок – от 2,0 до 5,0 г; творога, творожных изделий, сыра, мороженого, йогурта – от 1,0 до 2,0 г. Добавляют от 2,5 до 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре от 200 до 250 °С до прекращения выделения дыма, не допуская разбрызгивания; охлаждают, добавляют 3,0 см^3 азотной кислоты и 2,0 см^3 30 %-ного раствора перекиси водорода, опять выпаривают. Затем стаканчик помещают в муфельную печь при температуре 450 °С и выдерживают 30 мин, после чего стаканчик (тигель) следует вынуть из печи.

Если зола имеет угольные включения, обработку азотной кислотой от 1 до 2 $см^3$ повторяют с добавлением от 0,2 до 0,5 $см^3$ 30 %-ного раствора перекиси водорода. Выпаривают до прекращения выделения дыма, затем повторно помещают в муфельную печь при температуре 450 °С на 1 – 1,5 ч.

Обработку пробы азотной кислотой с добавлением перекиси водорода повторяют до получения однородной золы (белого, серого или рыжеватого цвета). Стаканчик охлаждают до комнатной температуры.

Примечание – Чувствительность анализатора вольтамперометрического типа ТА позволяет использовать минимальные навески, поэтому первоначальную навеску следует брать минимальную для данного вида продукта.

8.5.3 Золу растворяют в 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и выпаривают раствор до влажного осадка при температуре от 150 до 200 °С. Затем осадок растворяют в 10 $см^3$ бидистиллированной воды (отбирают мерной пипеткой), перемешивая раствор стеклянной палочкой. Если образуется нерастворимый осадок, дают ему осесть на дно (не фильтруют). Для анализа следует использовать прозрачный раствор над осадком (минерализат). Аликвоту отбирают с помощью дозатора или пипетки.

8.5.4 Измеряют индикаторной бумагой pH полученного минерализата: значение pH должно быть не меньше трех. В противном случае следует повторить процедуру выпаривания и растворения осадка в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

8.5.5 Для проверки чистоты реактивов проводят подготовку проб по 8.5.2 – 8.5.4, добавляя все реактивы в пустой чистый стаканчик, и проводят анализ согласно разделу 9.

Контроль на чистоту реактивов проводят для каждой пробы или один контроль для нескольких проб, если в анализируемые пробы и контроль добавляют одни и те же реактивы, в одинаковых количествах и последовательности. При этом параметры установить те же, что и при анализе пробы.

Учет контроля чистоты реактивов проводят по 10.1.3.

9 Проведение анализа

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

В анализируемых продуктах часто содержание Zn или Zn и Cu намного превышает содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип проведения анализа заключается в следующем: сначала оценить присутствующие элементы с меньшей концентрацией, а затем с большей, изменив время накопления и потенциал накопления по 9.2 и 9.3.

При необходимости разбавления пробы из объема минерализата берут аликвоту и разводят в необходимой кратности. Рассчитывают объем разведенного минерализата, используемого в формуле (2) для расчета концентраций определяемых элементов.

9.1 Одновременное определение цинка, кадмия, свинца, меди

Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu проводят при соразмерных концентрациях элементов.

9.1.1 В каждый стаканчик с проверенным начистоту фоновым раствором по 8.4.3 вносят аликвоту объемом от 0,2 до 1,0 $см^3$, подготовленную по 8.5.3. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту следует сделать минимальной.

9.1.2 Загружают программу «Определение ТМ» по 8.4.1.2. В текущей программе устанавливают время подготовки 30 с. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят значения параметров пробы: объем аликвоты – от 0,2 до 1,0 $см^3$, добавленной в каждый стаканчик; объем минерализата – 10,0 $см^3$ и массу навески анализируемой пробы, взятую для сжигания. Выполняют команду «Пуск». Вид таблицы представлен на рисунке 3.

9.1.3 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы, выбрав масштаб в интервале от 0,10 до 0,50 мкА. Если пики элементов зашкаливают, необходимо уменьшить время накопления. Если пики элементов не проявляются в масштабе 0,10 мкА, необходимо увеличить время накопления до 120 с или увеличить объем аликвоты. Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы.

9.1.4 Обрабатывают полученные вольтамперограммы и получают значения аналитических сигналов в исследуемой пробе.

9.1.5 В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов. Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой». На экране должна появиться таблица с рекомендуемыми добавками контрольных растворов. Вносят рекомендуемые добавки контрольных растворов Zn, Cd, Pb и Cu в каждый стаканчик и устанавливают их в ячейки прибора. Запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

9.1.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50 %), необходимо сделать еще одну добавку, чтобы пики выросли на 50 – 150 %. При этом изменяют корректировкой в таблице объем (концентрацию) добавки на больший с учетом сделанного и повторяют съемку вольтамперограмм пробы с добавкой.

9.1.7 Обрабатывают полученные вольтамперограммы. Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах холостого опыта присутствовали пики тяжелых металлов, при расчете следует включить «Учет фона». В результате получают по три значения концентраций определяемых элементов в исходной пробе.

9.2 Раздельное определение кадмия, свинца, меди и цинка

Раздельное определение Zn, Cd, Pb и Cu проводят, если высота пика Zn в пробе превышает высоты остальных элементов в восемь-десять раз и составляет от 1,5 до 2 мкА или пик Zn зашкаливает.

9.2.1 В первую очередь следует определить Cd, Pb, Cu. Для этого в текущей программе изменяют потенциал накопления на минус 1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки на минус 0,9 В.

9.2.2 Проводят измерения пробы и пробы с добавками контрольных растворов Cd, Pb, Cu по 9.1.3 – 9.1.7, в результате получают значения концентраций Cd, Pb, Cu в исходной пробе.

9.2.3 Для определения Zn в той же пробе в текущей программе устанавливают потенциал накопления – минус 1,5 В; потенциал успокоения и начала развертки – минус 1,3 В; время накопления – от 2 до 10 с.

9.2.4 Проводят измерения пробы и пробы с добавкой контрольного раствора Zn по 9.1.3 – 9.1.7. В результате получают значения концентрации Zn в исходной пробе.

9.2.5 При неполном разделении высокого пика Zn и небольшого по высоте пика Cd необходимо уменьшить потенциал накопления до минус 1,15 (1,12) В или определить потенциал накопления опытным путем в конкретной ситуации. Это позволит уменьшить влияние пика Zn на пик Cd и полностью разделить их.

9.3 Раздельное определение кадмия и свинца, меди, цинка

Раздельное определение Cd и Pb, Cu и Zn проводят, если высоты пиков Cu и Zn превышают высоты Cd и Pb в восемь-десять раз и составляют от 1,5 до 2 мкА или пики Cu и Zn зашкаливают.

9.3.1 Сначала определяют Cd и Pb. В текущей программе изменяют потенциал накопления на минус 1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки на минус 0,9 В. Проводят измерения пробы и пробы с добавками по 9.1.3 – 9.1.7, получают значения концентраций Cd и Pb в анализируемой пробе (обрабатывают только пики Cd и Pb).

9.3.2 Затем уменьшают время накопления до 2 – 10 с, проводят измерение пика в пробе и в пробе с добавкой контрольного раствора Cu и получают в результате значения концентрации Cu.

9.3.3 В последнюю очередь определяют Zn в той же пробе по 9.2.3 и 9.2.4. После проведения анализа стаканчики и электроды промывают водой по 8.4.2.

Примечание – Если концентрация свинца в анализируемой пробе превышает предельно допустимую и есть подозрение на присутствие олова (жестяная тара), следует проводить анализ пробы согласно методике определения концентрации олова и свинца в консервированных продуктах.

9.4 Определение содержания цинка, кадмия, свинца, меди без ультрафиолетового облучения

Определение содержания Zh, Cd, Pb, Cu при отсутствии возможности использования ультрафиолетовой лампы можно проводить с помощью инертного газа (азот и др.) При этом из анализируемого раствора удаляется кислород.

9.4.1 Подготавливают программу «Определение ТМ с азотом» (если в каталоге нет) со следующими параметрами. Вид экрана представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – **Программа «Определение ТМ с азотом»**

9.4.2 Присоединяют шланг для подачи азота к анализатору, открывают баллон с газом.

9.4.3 Проверку работы РПЭ следует проводить по 8.4.4, используя вместо программы «Определение ТМ» программу «Определение ТМ с азотом».

9.4.4 Анализ пробы проводить по 9.1 – 9.3, используя вместо программы «Определение ТМ» программу «Определение ТМ с азотом».

10 Обработка результатов

10.1 Расчет содержания цинка, кадмия, свинца, меди в пробе

10.1.1 Содержание цинка, кадмия, свинца, меди в анализируемой пробе X_i в мг/кг с помощью программной обработки вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \qquad (2)$$

где I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

$C_д$ – концентрация контрольного раствора элемента, из которого берется добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки контрольного раствора элемента, см^3;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой контрольного раствора, мкА;

m – навеска пробы, взятой для анализа, г;

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

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

10.1.2 При включенном параметре «Учет фона» при расчете концентраций из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой автоматически вычитаются величины высот пиков элементов в фоновом растворе.

10.1.3 Концентрацию элементов при контроле чистоты реактивов по 8.5.5 рассчитывают по 10.1.1.

10.1.4 Концентрацию элементов в анализируемой пробе с учетом чистоты реактивов рассчитывают как разность концентрации элементов по 10.1.1 и 10.1.3.

10.1.5 Все случаи разбавления и взятия большей аликвоты учитывают при установлении параметров пробы (объемов аликвоты и минерализата), которые исполнитель заносит в программу, по этим установленным значениям ведется расчет.

10.2 Форма представления результатов анализа

В результате анализа получают три значения концентраций определяемого элемента: два из них – параллельные, а одно – резервное.

10.2.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений концентрации *X*, мг/кг, по формуле

$$X = \frac{X' + X''}{2}, \quad (3)$$

где X' и X'' – значение результатов двух параллельных определений концентрации, мг/кг.

10.2.2 Вычисляют оперативный контроль сходимости *d*, мг/кг, допускаемое расхождение между параллельными определениям концентраций, подставляя значения *X* в уравнения для норматива оперативного контроля сходимости по таблице 5:

$$d = 10^{1,119 \lg X - 0,976} \text{ – для цинка,} \quad (4)$$

$$d = 10^{1,094 \lg X - 0,664} \text{ – для кадмия,} \quad (5)$$

$$d = 10^{1,068 \lg X - 0,713} \text{ – для свинца,} \quad (6)$$

$$d = 10^{0,940 \lg X - 0,751} \text{ – для меди,} \quad (7)$$

где *X* – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений концентрации *X*, мг/кг,

или *d* определяют методом линейной интерполяции по таблице 6.

10.2.3 Если расхождение между параллельными определениями концентраций не превышает допускаемого значения

$$|X' - X''| \le d, \quad (8)$$

то среднее арифметическое значение *X* принимают за результат анализа.

В противном случае расчет повторяют, используя резервное определение концентрации и одно (более близкое по значению) параллельное определение концентрации. Если расхождение между параллельным и резервным определениями концентраций превышает допускаемое значение, анализ пробы необходимо повторить.

10.2.4 По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность (показатель точности) Δ, мг/кг, по формулам из таблицы 1:

$$\Delta = 10^{1,011 \lg X - 0,632} \text{ – для цинка,} \quad (9)$$

$$\Delta = 10^{0,915 \lg X - 0,684} \text{ – для кадмия,} \quad (10)$$

$$\Delta = 10^{0,806 \lg X - 0,721} \text{ – для свинца,} \quad (11)$$

$$\Delta = 10^{0,875 \lg X - 0,634} \text{ – для меди,} \quad (12)$$

или Δ определяют методом линейной интерполяции по таблице 6. Принимают Δ = К.

10.2.5 Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

Результат анализа с учетом абсолютной погрешности

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/кг, при } P = 0,95 . \quad (13)$$

Значения содержания элемента в пробе и погрешности должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

10.2.6 Для сохранения результатов измерения их необходимо поместить в «Архив».

Результаты вычислений и измерений рекомендуется оформлять записью в журнале по форме, приведенной в таблице 4 (рекомендуемая).

Таблица 4 – **Форма записи результатов анализа проб**

Объект анализа, дата	Определяемый элемент	Результаты параллельных измерений, мг/кг	Средний результат анализа, мг/кг	Расхождение между параллельными определениями, мг/кг	Норматив контроля сходимости *d*, мг/кг	Вывод по сходимости
1	2	3	4	5	6	7

11 Контроль качества результатов анализа

11.1 Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости следует проводить по 10.2.1 – 10.2.3. Оперативный контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

11.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости следует проводить по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях, X'_a и X''_a (например, двумя операторами в один день, или одним оператором в два разных дня и т. д.). Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации X_a, мг/кг, по формуле

$$X_a = \frac{X'_a + X''_a}{2}, \tag{14}$$

где X'_a и X''_a – два результата анализа одной и той же пробы, полученных в разных условиях, мг/кг.

Вычисляют оперативный контроль воспроизводимости *D*, мг/кг, допускаемое расхождение между результатами анализа, подставляя X_a в уравнения норматива оперативного контроля воспроизводимости по таблице 5

$$D = 10^{0,958\ \lg X_a - 0,455} \quad \text{– для цинка,} \tag{15}$$

$$D = 10^{0,9441\ \lg X_a - 0,558} \quad \text{– для кадмия,} \tag{16}$$

$$D = 10^{0,826\ \lg X_a - 0,661} \quad \text{– для свинца,} \tag{17}$$

$$D = 10^{0,886\ \lg X_a - 0,517} \quad \text{– для меди,} \tag{18}$$

или *D* определяют методом линейной интерполяции по таблице 6.

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, не должно превышать допускаемого значения

$$\left| X'_a - X''_a \right| \le D. \tag{19}$$

В противном случае один или оба результата являются неверными, анализ необходимо повторить. Контроль воспроизводимости также проводят при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

11.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа следует проводить по одному из двух вариантов.

11.3.1 В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы ГСО, по составу аналогичные пробам анализируемых объектов (например, ГСО проб консервированного молока) по приложению А.

11.3.2 По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов и пробы этих объектов с добавкой ГСО определяемого элемента. К добавке предъявляется ряд требований:

– добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии подготовки проб и анализа;

– вводимая добавка должна содержать примерно такое же количество (концентрацию) определяемого элемента, что и анализируемая проба;

– проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций элемента.

Контроль проводится в этом случае по результатам анализов пробы до ($X_п$) и после ($X_{пд}$) введения добавки определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между найденной $X_д = X_{пд} - X_п$ и вводимой концентрацией добавки $C_д$ по абсолютной величине не должна превышать значений нормативов оперативного контроля погрешности (точности), рассчитываемых по формулам:

– при проведении внешнего оперативного контроля (P = 0,95)

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K_д; \quad (20)$$

– при проведении внутрилабораторного оперативного контроля (P = 0,90)

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K'_д, \quad (21)$$

где $X_{пд}$ – концентрация определяемого элемента в пробе с добавкой, мг/кг;

$X_п$ – концентрация определяемого элемента в пробе, мг/кг;

$C_д$ – концентрация контрольного раствора элемента, из которого делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм;

$K_д$ – норматив внешнего оперативного контроля погрешности (P = 0,95);

$K'_д$ – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (P = 0,90).

Нормативы оперативного контроля погрешности (точности) $K_д$ и $K'_д$ рассчитывают по формулам:

$$K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}, \quad (22)$$

$$K'_д = 0{,}84\sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}, \quad (23)$$

где $ДX_{пд}$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой, мг/кг, по 10.2.4;

$ДX_п$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая исходной пробе, мг/кг, по 10.2.4.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности анализ повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 5 – **Нормативы оперативного контроля**

Норматив оперативного контроля	Диапазон определяемых концентраций элемент, мг/кг	Вид зависимости нормативов оперативного контроля от концентрации элемента, мг/кг
Норматив контроля сходимости d при P = 0,95, n = 2	Цинк От 0,2 до 50	$\lg d = 1{,}199\ \lg X - 0{,}976{,}455$ $\lg D = 0{,}958\ \lg X_в - 0{,}455$ $K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$ $K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$

Окончание таблицы 5

Норматив оперативного контроля	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид зависимости нормативов оперативного контроля от концентрации элемента, мг/кг
Норматив контроля воспроизводимости d при P = 0,95, N = 2	Кадмий От 0,005 до 1,5	$\lg d = 1{,}094 \lg X - 0{,}664$ $\lg D = 0{,}944 \lg X_a - 0{,}558$ $K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$ $K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$
Норматив контроля точности K_d при P = 0,95	Свинец От 0,02 до 2,0	$\lg d = 1{,}068 \lg X - 0{,}713$ $\lg D = 0{,}826 \lg X_п - 0{,}661$ $K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$ $K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$
Норматив контроля точности K_d при P = 0,90	Медь От 0,1 до 15	$\lg d = 0{,}940 \lg X - 0{,}751$ $\lg D = 0{,}886 \lg X_a - 0{,}517$ $K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$ $K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}$

Таблица 6 – **Значения нормативов оперативного контроля при определении массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пробах молока и молочных продуктов методом ИВ**

Элемент	Характеристика (норматив)			
	X, мг/кг	d, мг/кг	D, мг/кг	$K = Δ$, мг/кг
Цинк	0,200	0,015	0,075	0,046
	0,500	0,046	0,181	0,116
	1,000	0,100	0,350	0,230
	2,000	0,240	0,680	0,470
	5,000	0,730	1,640	1,190
	10,000	1,670	3,190	2,390
	20,000	3,840	6,190	4,820
	50,000	11,520	14,900	12,180
Кадмий	0,0050	0,0007	0,0019	0,0016
	0,0100	0,0014	0,0036	0,0031
	0,0200	0,0030	0,0069	0,0058
	0,0500	0,0082	0,0164	0,0134
	0,1000	0,0180	0,0320	0,0250
	0,2000	0,0370	0,0610	0,0480
	0,5000	0,1020	0,1440	0,1100
	1,0000	0,2200	0,2800	0,2100
	1,5000	0,4600	0,5300	0,3900
Свинец	0,0200	0,0030	0,0086	0,0081
	0,0500	0,0079	0,0184	0,0170
	0,1000	0,0170	0,0330	0,0300
	0,2000	0,0350	0,0580	0,0520
	0,5000	0,0920	0,1230	0,1090
	1,0000	0,1900	0,2200	0,1900
	1,5000	0,4100	0,3900	0,3300

Окончание таблицы 6

Элемент	Характеристика (норматив)			
	X, мг/кг	d, мг/кг	D, мг/кг	$K = \Delta$, мг/кг
Медь	0,100	0,020	0,039	0,031
	0,200	0,039	0,071	0,057
	0,500	0,092	0,165	0,127
	1,000	0,180	0,300	0,230
	2,000	0,340	0,560	0,420
	3,000	0,810	1,260	0,950
	10,000	1,550	2,340	1,740
	20,000	2,970	4,330	3,190

Приложение А
(рекомендуемое)

Расчет контроля точности с использованием стандартных образцов, по составу аналогичных пробам анализируемых объектов

Образцами для контроля точности являются пробы ГСО, по составу аналогичные пробам анализируемых объектов (например, ГСО проб консервированного молока).

В этом случае расхождение между результатом анализа стандартного образца и аттестованным значением содержания элемента в нем не должно превышать значения норматива оперативного контроля погрешности точности:

– при проведении внешнего оперативного контроля (Р = 0,95)

$$|X - C_{ат}| \le K; \qquad (А.1)$$

– при проведении внутрилабораторного оперативного контроля (Р = 0,90)

$$|X - C_{ат}| \le K_1, \qquad (А.2)$$

где X – результат анализа стандартного образца, мг/кг;

$C_{ат}$ – аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

K – норматив внешнего оперативного контроля погрешности (Р = 0,95);

K_1 – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (Р = 0,90).

Значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) равны:

$$K = \Delta, \qquad (А.3)$$

$$K_1 = 0{,}84\ \Delta, \qquad (А.4)$$

где Δ – абсолютная погрешность, мг/кг, рассчитывают по 10.2.4 или Δ определяют методом линейной интерполяции по таблице 6.

При превышении оперативного контроля погрешности анализ повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Приложение Б
(информационное)

Библиография

[1]	ТУ РБ 03535109 296-99	Дозатор-перекрутчик
[2]	ТУ-6-09-2502-77	Вода бидистиллированная
[3]	ТУ РБ 100845449.001-2001	Бумага индикаторная. «Хлор-тест-экспресс»

Ответственный за выпуск *И.А.Воробей*

Сдано в набор 08.08.2002 Подписано в печать 01.10.2002 Формат бумаги А4
Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,79 Усл. кр.- отт. 2,79 Уч.- изд. л. 1,96 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия ЛВ № 231 от 04.03.98. Лицензия ЛП № 408 от 25.07.2000
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru