МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Методические рекомендации

СОГЛАСОВАНО
Зам.директора РУП БелГИМ

_____В.П. Лобко

10 сентября 2002 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Республики Беларусь

_____В.И. Ключенович

10 сентября 2002 г. .

Регистрационный № 120-1102

Директор ГУ «РНПЦ по ЭОК и БПП»
В.И.Мурох
10 сентября 2002 г.

Методика выполнения измерений концентраций элементов в жидких пробах на спектрометре ARL 3410+

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик: Республиканский научно-практический центр по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания

Авторы: канд. мед. наук В.А. Зайцев, В.В. Демченко, Л.Т. Сивакова, Е.Г. Роговая

Рецензент: Н.В. Хайрова

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает порядок проведения измерений концентраций 26 химических элементов периодической таблицы Менделеева в жидких образцах при использовании атомно-эмиссионного спектрометра, работающего на индуктивно связанной плазме (ISP-спектрометр).

Методика выполнения измерений концентраций элементов в жидких пробах методом атомно-эмиссионной спектрометрии на приборе ARL 3410+ основана на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении жидкой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую электромагнитным полем.

Методика предназначена для учреждений санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, учреждений других ведомств, занимающихся определением химических элементов в пищевом сырье, продуктах питания и воде.

Методика выполнения измерений утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ 4

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ 6

3. ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ, ДОПУСКАЕМЫХ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ МЕТОДИКИ 7

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 8

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ 8

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 9

7. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 9

8. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 10

8.1. Подготовка прибора к проведению измерений 10

8.2. Подготовка ПО 10

8.3. Подготовка проб и посуды 11

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 11

9.1. Включение прибора 11

9.2. Калибровка монохроматора прибора и системы отсчета 13

9.3. Измерение концентраций элементов 13

10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 16

10.1. Оценка сходимости результатов параллельных измерений 16

10.2. Оценка воспроизводимости результатов измерений 18

10.3. Оценка точности (погрешности) результатов измерений 20

Методика приготовления калибровочных растворов для измерения концентраций элементов в пробах с использованием спектрометра ARL 3410+ 22

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает порядок проведения измерений концентраций 26 элементов периодической таблицы Менделеева (перечень элементов приведен в табл. 1) в жидких образцах, полученных в соответствии с п.8.3, при использовании атомно-эмиссионного спектрометра модели ARL 3410+ производства «Applied Research Laboratories», работающего на индуктивно связанной плазме (ICP-спектрометр).

Таблица 1

Перечень определяемых элементов

№ п/п	Определяемый элемент	Нижний предел обнаружения для ARL 3410+ (мг/л)
1	Алюминий	0,0103
2	Барий	0,0003
3	Бериллий	0,0001
4	Бор	0,003
5	Ванадий	0,0044
6	Железо	0,0075
7	Кальций	0,0025
8	Кадмий	0,0027
9	Кобальт	0,0089
10	Магний	0,0167
11	Марганец	0,0006
12	Медь	0,0030
13	Молибден	0,018
14	Мышьяк	0,0341
15	Никель	0,0161
16	Олово	0,0150
17	Ртуть	0,0108
18	Селен	0,0213
19	Сера	0,0125
20	Серебро	0,0070
21	Свинец	0,0173
22	Стронций	0,0004
23	Титан	0,0038
24	Хром	0,0067
25	Цинк	0,0020
26	Фосфор	0,0708

Методика измерений разработана на основании и с использованием следующей нормативно-технической документации:

ГОСТ 8.417-81	Единицы физических величин
ГОСТ 8.010-90	Методики выполнения измерений
РД 50-160-79	Методические указания. Внедрение и применение ГОСТ 8.417-81
ГОСТ 8.009-84	Нормируемые метрологические характеристики СИ
МИ 2335-95	Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
МИ 2336-95	Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания
ГОСТ 8.207-76	ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов измерений. Основные положения
РД 50-674-88	Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения
	Инструкция по эксплуатации и обслуживанию ARL 3410+
	Инструкция по использованию программного обеспечения «Plasma-Vision10»

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает измерение концентраций во всем рабочем диапазоне работы прибора при доверительной вероятности p = 0,95 с относительной погрешностью не превышающей следующих показателей:

– 35% при измерении концентраций от 2 ПрО[1] до 0,1 мг/л;

– 20% при измерении концентраций от 0,1 до 1 мг/л;

– 7% при измерении концентраций от 1 до 50 мг/л.

[1]ПрО — предел обнаружения элемента, т.е. минимально обнаруживаемая концентрация C_{min}, которой соответствует интенсивность аналитического сигнала, в три раза превышающая СКО сигнала фона. Для каждого элемента ПрО определяется индивидуально по формуле: $C_{min} = \frac{3 \cdot S_f \cdot C_0}{I_0 / I_f}$,

где I_0 — сигнал при концентрации C_0; I_f — фоновый сигнал; S_f — относительное СКО фонового сигнала

3. ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ, ДОПУСКАЕМЫХ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ МЕТОДИКИ

При проведении измерений допускается использование следующих материалов и средств измерений:

– государственные стандартные образцы растворов солей металлов типа ГСОРМ, аттестованных с относительной погрешностью, не превышающей 1%, с концентрациями ионов металлов от 100 мг/л до 20 г/л, на которые имеется аттестат или паспорт и срок годности которых еще не истек;

– термометр типа ТЛ-2 или ТЛ-4 (ГОСТ 28498-90);

– газообразный аргон в баллонах. Чистота 99,9 % (ГОСТ 10157-79);

– кислота азотная о.с.ч. (ГОСТ 11125-78);

– кислота соляная о.с.ч. (ГОСТ 14261-77);

– вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72);

– спирт этиловый ректифицированный технический (ГОСТ 18300-87);

– цилиндры 1-25, 1-50, 1-100, класс точности 2 (ГОСТ 1770-74);

– воронка В-56-60 (ГОСТ 25336-82);

– колбы мерные вместимостью 1; 0,5; 0,25; 0,1 л, класс точности 2 (ГОСТ 1770-74);

– пипетки вместимостью 20, 10, 5, 2, 1 мл, класс точности 2 (ГОСТ 29169-91 или ГОСТ 20292-74);

– чашки или тигли кварцевые 50, 100 (ГОСТ 19908-80) или чашки (тигли) фарфоровые №№ 2, 3, 4 (ГОСТ 1947-80);

– весы лабораторные типа ВЛР-200, класс точности 2 (ГОСТ 24104-80);

– шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий температуру нагрева 50–200° С с погрешностью ±10° С;

– электроплитка бытовая (ГОСТ 14919-83);

– электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая температуру нагрева 150–500°С с погрешностью ±25° С;

– автоклав аналитический (ТУ-48-0572-31-259-92).

Все используемые реактивы должны быть известного аналитического качества, а используемая дистиллированная (или деионизированная) вода не должна содержать количественно обнаруживаемой концентрации определяемых элементов.

Допускается использование других средств измерений, удовлетворяющих требованиям настоящей методики. Все используемые средства измерения должны быть поверены в органах метрологической службы.

Калибровочные растворы должны приготавливаться в соответствии с Приложением. ICP-спектрометр должен быть аттестован в соответствии с «Методикой метрологической аттестации спектрометра ARL 3410+» (ПМА 42-94, утвержденной 28.09.1994 г.).

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении жидкой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую электромагнитным полем (ICP — Inductively Coupled Plasma). Анализируемая проба в виде аэрозоля подается в плазму и при температуре порядка 10 000° К осушается, диссоциирует и атомизируется. Образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние и частично ионизируются.

Ионы и атомы различных металлов при переходе из возбужденного в основное состояние излучают свет на различных длинах волн. Это излучение попадает в спектранализатор (как правило, это многоканальный или сканирующий монохроматор), в котором разлагается на спектральные составляющие и измеряется с помощью ФЭУ.

Измеряя интенсивности эмиссионных линий на различных длинах волн и сравнивая эти интенсивности с интенсивностями эмиссионных линий, полученных при исследовании растворов с известными концентрациями элементов, можно определить концентрации элементов в исследуемом растворе.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Конструкция прибора предусматривает защиту персонала от поражения электрическим током и от ожогов при работе с прибором, т.к. система предохранительных тумблеров отключает высокое напряжение и горелку в тех случаях, если снят защитный кожух прибора, открыта дверь камеры горелки, не работает система охлаждения и т.д. При несоблюдении какой-либо из мер защиты горелка зажигаться не будет.

Поэтому требования безопасности такие же, как при работе с оборудованием напряжением до 1000 В.

Отбор и подготовка проб для проведения измерений и подготовка посуды осуществляются согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (1979) и в строгом соответствии с правилами безопасности при работе с автоклавами, указанными в инструкции по эксплуатации.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению измерений допускаются лица, изучившие техническое описание и программное обеспечение (ПО) прибора, понимающие принцип работы прибора и прошедшие инструктаж по технике безопасности на рабочем месте и при работе с электроустановками напряжением до 1000 В.

7. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

1. При проведении измерений должны выполняться следующие условия:
– температура окружающей среды 20 ± 5° С;
– атмосферное давление 84,0–106,7 кПа;
– давление аргона в баллоне 1,0–1,5 МПа;
– напряжение питания сети 220 ± 10% (В);
– частота питающей сети 50 ± 1 Гц;
2. Прибор должен быть подключен к питающей сети в соответствии с инструкцией по эксплуатации.
3. Помещение, в котором находится прибор, должно быть снабжено приточно-вытяжной вентиляцией.
4. Прибор должен быть установлен таким образом, чтобы свободное расстояние со всех сторон прибора составляло не менее 0,4 м.
5. Прибор должен быть подготовлен к работе обслуживающим персоналом в соответствии с инструкцией по эксплуатации и обслуживанию.
6. Прибор должен быть включен в сеть не менее, чем за 8 ч до начала работы для установления необходимой температурной стабилизации (переключатель «Spectrometer» должен быть в положении «On»).

8. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед началом измерений необходимо убедиться в том, что прибор прошел метрологическую поверку и срок действия поверки еще не истек.

На приборе должна быть наклеена этикетка с указанием даты последней поверки, номером свидетельства и сроком действия поверки.

Если этикетка отсутствует или срок поверки истек, проводить измерения на приборе запрещается.

8.1. Подготовка прибора к проведению измерений

Перед проведением измерений необходимо произвести внешний осмотр прибора и убедиться в следующем:

– прибор соответствует комплектности, указанной в технической документации;

– прибор не имеет видимых механических повреждений, клавиши управления и контроля имеют четкие обозначения;

– все кабели и шланги подключены и не имеют пережатий и нарушений изоляции;

– баллон с аргоном установлен в соответствии с требованиями эксплуатации баллонов со сжатым газом и надежно закреплен;

– давление в баллоне с аргоном не менее 1,0 МПа;

– уровень дистиллированной воды в насосе охлаждения выше верхнего края заборной трубки;

– уровень дистиллированной воды в увлажнителе аргона выше отметки минимума;

– температурная стабилизация спектрометра включена и работает;

– уровень масла в вакуумном насосе выше минимальной отметки.

8.2. Подготовка ПО

Обслуживающему персоналу следует предварительно подготовить ПО к проведению измерений:

– определить Государственные стандартные образцы (ГСО), которые будут использоваться при калибровке прибора и проведении измерений;

– выбрать элементы, содержащиеся в этих ГСО, необходимые для проведения исследований, с учетом конкретных требований по определению концентраций элементов;

– провести предварительное уточнение длин волн эмиссионных линий этих элементов;

– сформулировать задачи (task), содержащие эти элементы. Рекомендуется сформулировать несколько больших задач по различным направлениям и в дальнейшем пользоваться этими задачами, по мере необходимости удаляя из них элементы, не требующие определения;

– определить концентрации калибровочных растворов для этих элементов;

– провести сканирование по длинам волн эмиссионных линий выбранных элементов.

Все эти данные должны быть занесены в соответствующие разделы ПО и храниться в базе данных с целью их периодического использования при проведении измерений.

8.3. Подготовка проб и посуды

Отбор образцов проводится в соответствии с нормативно-технической документацией на продукт или сырье. Каждый отобранный образец разделяется на три параллельных пробы, которые готовятся к измерению в одинаковых условиях.

Подготовка используемой посуды и подготовка проб способом сухой минерализации осуществляется в соответствии с ГОСТом 26929-94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов».

Подготовка проб с использованием аналитических автоклавов осуществляется в соответствии с МИ 2339-95 «Методика подготовки проб в аналитическом автоклаве».

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Включение прибора

При запуске прибора необходимо в указанном ниже порядке произвести следующие операции:

1. Включить вытяжку.
2. Включить вакуумный насос переключателем «VACUUM PUMP» на левой стороне прибора.
3. Включить СВЧ-генератор переключателем «RF GENERATOR» на левой стороне прибора.
4. Открыть вентиль баллона с аргоном.
5. Подождать, пока показания вакуумного манометра установятся в пределах 0,1 mBarr.

6. Проследить за тем, чтобы зажглись четыре сигнальные лампочки на передней панели (Water, Argon, TCU, Door), указывающие на то, что прибор готов к работе.

7. Установить в стакан с дистиллированной водой заборную трубку, через которую подается проба в распылительную камеру.

8. Включить горелку, нажав клавишу «START Torch». После этого автоматика прибора проделает все необходимые операции по поджигу плазмы. Следует проследить за тем, чтобы плазма загоралась в течение 1 с с момента подачи разряда, без хлопков или треска. В течение 1 мин плазма должна стабилизироваться (факел не должен иметь видимых колебаний по высоте и интенсивности).

9. Нажать желтую клавишу «Incident Watts» в левом нижнем углу контрольной панели. Табло покажет значение падающей мощности. Эта величина должна быть в пределах 650 ± 2% Вт.

10. Нажать клавишу «Reflected Watts». Величина отраженной мощности, указанная на табло, не должна превышать 10 Вт.

11. Включить компьютер, монитор и принтер.

После проведения всех этих операций прибор будет готов к измерениям.[2]

[2] При определении концентраций ртути, мышьяка и селена с использованием генератора гидридов необходимо перед включением СВЧ-генератора дополнительно выполнить следующие операции: подготовить генератор гидридов к работе, отсоединить распылительную камеру и подключить генератор гидридов к спектрометру в соответствии с инструкциями по эксплуатации спектрометра и генератора гидридов

9.2. Калибровка монохроматора прибора и системы отсчета

Профилирование (калибровка) спектрометра проводится по линии эмиссии аргона 355,431 нм. После запуска программы работы со спектрометром необходимо провести калибровку с помощью подпрограммы «Spectrometer Profile».

При выполнении этой подпрограммы прибор автоматически произведет поиск длины волны 355,431 нм линии эмиссии аргона, трижды произведет запись этой линии, покажет на экране результаты этих измерений и выдаст окончательный усредненный результат. Весь процесс измерений будет отображен на экране монитора.

Полученное в результате измерений положение опорной длины волны необходимо запомнить в память компьютера, используя команду «Save».

Профилирование (калибровку) спектрометра следует проводить через каждые 4 ч работы. Данная операция подробно описана в главе 3 Инструкции к ПО.

9.3. Измерение концентраций элементов

9.3.1. Выбор задачи

Выбор задачи осуществляется с помощью подпрограммы «Task Definition».

При выборе задачи следует определить ту задачу, в которой содержатся все элементы, требующие определения, просмотреть перечень элементов и убедиться, что для каждого определяемого элемента заданы не менее трех калибровочных растворов с известными концентрациями в мг/л (ppm). Перечень калибровочных растворов устанавливается в порядке возрастания концентраций содержащихся в них элементов.

Если были приготовлены калибровочные растворы с другими концентрациями элементов, необходимо ввести новые значения концентраций элементов и сохранить в памяти компьютера эти параметры. Для этого следует в соответствии с руководством к ПО «PlasmaVision 10», произвести изменения и выйти из этой опции с сохранением изменений, нажав клавишу «Save».

В описании задачи рекомендуется установить следующие параметры:

– количество измерений на максимуме эмиссии каждой линии — $n_{(max)} \geq 3$;

– количество измерений фонового сигнала $n_{(noice)} \geq 2$;

– измерения фонового сигнала проводить на расстоянии +0,03 нм и –0,03 нм от каждой линии эмиссии.

9.3.2. Построение калибровочных кривых

Измерение калибровочных растворов и построение калибровочных кривых для выбранной задачи осуществляется с помощью ПО в автоматическом режиме («Auto»).

В автоматическом режиме прибор выполнит измерения калибровочных растворов. Интенсивность линии эмиссии каждого элемента, содержащегося в каждом измеряемом калибровочном растворе, будет измеряться столько раз, сколько установлено в описании используемой задачи (как правило, каждая линия измеряется не менее трех раз и за действительное значение автоматически принимается среднее арифметическое из полученных величин, которое используется для построения калибровочной кривой).

При этом необходимо выполнять команды, которые будут появляться в правом нижнем углу экрана, т.е. в правильном порядке устанавливать отборную трубку в пробирки с теми названиями или номерами, на которые будет указывать программа. Между измерениями заборную трубку необходимо устанавливать на 15–20 с в раствор с дистиллированной водой для промывки системы. Полученные калибровочные кривые следует последовательно просмотреть на экране.

Если в результате регрессионного анализа, проведенного для получения каждой кривой, относительная разность (обозначенная на экране как «%Δ») между полученными при измерении значениями концентрации и вычисленными при интерполяции, будет <4%, то полученную кривую следует сохранить, нажав клавишу «Save».

Если относительная разность больше 4%, необходимо изменить порядок кривой на более высокий и добиться, чтобы указанная разность не превышала 4%, после чего полученную кривую следует сохранить. Как правило, уже в первом порядке регрессии эта разность становится близкой к нулю и более высокие порядки регрессии не требуются.

Если при построении калибровочной кривой 2-го порядка добиться уменьшения относительной разности не удается, то измерения калибровочных растворов необходимо повторить.

9.3.3. Анализ исследуемого образца

Анализ проб приготовленных из одного образца приготовленных по п.8.3. проводится в следующей последовательности:

1. Выбрать подпрограмму «Analyse», установить ручной режим ввода образца «Manual» и выбрать процедуру измерения неизвестного образца «Run Unknowns».

2. Установить заборную трубку в пробирку с первой пробой.

3. По запросу программы ввести вес пробы в граммах (Sample Weight) и обьем раствора, в котором эта проба была растворена (Solution Volume).

4. Выполнить измерение и распечатать результат на принтере. Все требуемые элементы в данной пробе будут последовательно измерены в автоматическом режиме. На компьютерной распечатке будут распечатаны следующие результаты:

– в строке «Mean» будут указаны средние значения концентраций элементов в пробе в мг/кг (C_i);

– в строке «SD» будут даны значения СКО по $n_{(max)}$ измерениям для каждого элемента;

– в строке «%RSD» будут даны значения относительного среднего квадратичного отклонения концентрации.

5. Ввести в память компьютера номер пробы и название образца.

6. Сохранить полученный результат.

7. Установить отборную трубку сначала на 10–15 с в дистиллированную воду, а затем во второй исследуемый раствор и повторить процедуру измерения.

8. Аналогичные измерения повторить для всех проб, приготовленных из этого же образца.

9. Рассчитать значение концентрации каждого элемента в исследуемом образце по формуле:

$$\overline{C} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i}{n};$$

где C_i — концентрация этого элемента, полученная при анализе i-й пробы; n — количество измеренных проб, приготовленных из одного образца.

Количество параллельных проб должно быть не менее трех.

9.3.4. Выключение прибора

1. После окончания измерений необходимо нажать клавишу «STOP Torch».

2. Не ранее чем через 10 мин после того, как плазма погаснет, можно отключить СВЧ-генератор тумблером «RF GENERATOR».

3. Закрыть вентиль на баллоне с аргоном и выключить вытяжную вентиляцию.

Если на следующий день необходимо проводить измерения, то выключать тумблеры «SPECTROMETER» и «VACUUM PUMP» не рекомендуется, потому что время прогрева прибора после включения составляет около 8 ч.

9.3.5. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляются в порядке, установленном Руководством по качеству или другим нормативным документом, утвержденным в лаборатории.

Компьютерная распечатка с результатами измерений, на которой обязательно должен быть указан номер или наименование пробы и дата проведения анализа, должна храниться на рабочем месте. Кроме этого оператор, проводящий измерения, должен записывать результаты измерения в рабочий журнал с указанием даты и номера пробы.

10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При контроле погрешности методики выполнения измерений в соответствии с МИ 2335-95 проводится оценка сходимости результатов параллельных измерений, оценка воспроизводимости измерений и оценка погрешности результатов измерений.

10.1. Оценка сходимости результатов параллельных измерений

Оценка сходимости результатов измерений проводится для одного из определяемых компонентов каждой измеряемой пробы по результатам $n \geq 3$ параллельных измерений.

В соответствии с МИ 2335-95 (п.4.8) сходимость результатов параллельных измерений определяется по формуле:

$$d_k = X_{max,n} - X_{min,n}$$

где $X_{max,n}$ — максимальный результат из n параллельных измерений; $X_{min,n}$ — минимальный результат из n параллельных измерений.

Сходимость результатов параллельных измерений признается удовлетворительной, если выполняется соотношение:

$$d_k \leq d,$$

где d — норматив сходимости, рассчитываемый по формуле:

$$d = Q(P,n) \times \delta_{cx}(\Delta)$$

где Q(P,n) — коэффициент сходимости, зависящий от доверительной вероятности p и числа параллельных измерений n. Величина Q(P,n) для p = 0,95 равна 3,31.

$\delta_{cx}(\Delta)$ — показатель сходимости (характеристика составляющей случайной составляющей погрешности) результатов параллельных измерений рассчитывали по формуле (МИ 2336-95, п. 4.3.3.4):

$$\delta_{cx,m} = S_{cx,m} \times \gamma(f)$$

где f = L × (N-1), а коэффициент γ(f)=1,004 (по табл. Б-2 МИ2336-95).

Среднеквадратичное отклонение результатов (СКО) параллельных определений ($S_{cx,m}$) рассчитывали по формуле (п. 4.3.3.3 МИ2336-95):

$$S_{cx,m} = \sqrt{\frac{\sum S_{mi}^2}{L}}$$

При превышении норматива сходимости (т. е. в случае, если $d_k \geq d$) измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива измерения следует приостановить до выяснения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам. Нормативы оперативного контроля сходимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Нормативы оперативного контроля сходимости

Наименование элемента	Массовая концентрация элемента, мг/дм^3	Норматив сходимости (p = 0,05) параллельных измерений	
		d — абсолютное значение	d — относительное значение, %
Марганец	0,05	0,0026	4,99
	0,50	0,0013	2,65
	5,00	0,0393	0,79
	50,0	0,2671	0,56
Бор	0,10	0,0116	11,20
	0,50	0,0245	4,80
	5,00	0,1814	3,61
	50,0	1,0208	2,05
Цинк	0,05	0,0036	7,25
	0,50	0,0344	6,95
	5,00	0,0237	1,59
	50,0	0,1814	0,36
Кадмий	0,05	0,0026	4,90
	0,50	0,0189	3,77
	5,00	0,0470	0,96
	50,0	0,2291	0,46

10.2. Оценка воспроизводимости результатов измерений

Оценка воспроизводимости результатов измерений проводится не реже одного раза в неделю с использованием контрольных образцов. В качестве контрольных образцов могут использоваться как рабочие пробы, так и специально приготовленные с использованием ГСО или ГСОРМ образцы. Концентрации элементов в контрольных образцах должны лежать в рабочем диапазоне настоящей МВИ.

В соответствии с п.4.9.2. МИ 2335-95, воспроизводимость измерений считается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$D_k = \left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le D_{max} \quad ,$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты первичного и повторного измерений содержания компонента в одной и той же пробе, сделанных с разницей по времени, составляющей 1 неделю; D_{max} — норматив воспроизводимости, рассчитываемый по формуле (п. 4.9.3. МИ2335-95):

$$D_{max} = Q(P,m) \cdot \mathring{\delta}(\mathring{\Delta}),$$

где Q(P,m) — коэффициент, зависящий от количества измерений и доверительной вероятности: Q(P,m) = 2,77 для p = 0,95 и m = 2; $\mathring{\delta}(\mathring{\Delta})$ — показатель воспроизводимости (характеристика случайной составляющей погрешности) для содержаний, соответствующих содержаниям определяемого компонента в каждом ОА.

Нормативы оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 3.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля воспроизводимости

Наименование элемента	Массовая концентрация элемента, мг/дм³	Норматив воспроизводимости (p = 0,05) результатов анализа	
		D — абсолютное значение	D — относительное значение, %
Марганец	0,05	0,0094	19,92
	0,50	0,0282	5,76
	5,00	0,3282	6,76
	50,0	3,0331	6,20
Бор	0,10	0,0230	22,30
	0,50	0,0776	15,24
	5,00	0,4939	9,89
	50,0	4,0331	8,09
Цинк	0,05	0,0114	22,77
	0,50	0,0499	10,03
	5,00	0,2352	4,79
	50,0	2,8836	5,79
Кадмий	0,05	0,0099	19,50
	0,50	0,0670	13,71
	5,00	0,1620	3,30
	50,0	3,2157	6,59

Оценка воспроизводимости результатов измерений должна проводиться также после замены калибровочных растворов или изменения характеристик прибора, способных повлиять на стабильность измерений.

10.3. Оценка точности (погрешности) результатов измерений

Оценка точности результатов измерений проводится после замены калибровочных растворов, после ремонта спектрометра, при изменении условий выполнения измерений или при изменении других факторов, способных повлиять на погрешность измерений, но не реже чем один раз в 3 мес.

Оценка точности результатов измерений проводится в соответствии с требованиями МИ 2335-95 для каждого интервала определяемых концентраций с постоянным значением характеристики случайной составляющей погрешности.

Наиболее эффективным является метод оценки точности с использованием образцов для контроля. Образцы для контроля готовятся из ГСО или ГСОРМ аналогично калибровочным растворам. Погрешность приготовления образцов для контроля рассчитывается в соответствии с Приложением.

В качестве образцов для контроля точности допускается использование стандартных образцов продуктов питания с сертифицированным содержанием элементов, указанных в настоящей МВИ.

Погрешность приготовления образцов для контроля или погрешность аттестации сертифицированных образцов не должна превышать 1/3 погрешности, указанной в данной МВИ.

При проведении оценки точности результатов необходимо использование не менее трех образцов для контроля с концентрациями компонентов, близкими к рекомендуемым (см. табл. 4).

Таблица 4

Оценка точности результатов измерений

№ образца для контроля погрешности МВИ	Интервал определяемых концентраций с постоянным значением характеристики случайной составляющей погрешности (мг/л)	Относительная погрешность Δ (%)	Рекомендуемая концентрация компонентов в образцах для контроля точности (мг/л)
1	2 × ПрО/0,1	35	4 × ПрО
2	0,1/1	20	0,4
3	1/50	7	2

В соответствии с МИ 2335-95 п. 4.11.1.4. точность выполнения измерений концентраций элементов в рабочих пробах считают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|K_k| \le K,$$

где $K_k = \overline{X} - C_0$; C_0 — аттестованное значение концентрации; $\overline{X}$ — среднее значение концентрации, полученное при контрольных измерениях.

K — норматив точности, рассчитываемый для p = 0,95 по формуле (МИ 2335-95 п. 4.11.1.3.):

$$K=0{,}84\times\Delta,$$

где Δ — характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в ОК.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА ARL 3410+

1. Средства измерений (СИ), используемые для приготовления растворов указаны в разделе 3 настоящей методики.

СИ, используемые при приготовлении калибровочных растворов должны пройти поверку в органах метрологической службы в соответствии с СТБ 8003-93. Колбы, пипетки и цилиндры при необходимости поверяются в соответствии с ГОСТом 8.234-77. Допускается использование других средств измерений, удовлетворяющих требованиям настоящей методики.

2. В помещении, где готовятся растворы, должны поддерживаться следующие условия:

– температура окружающего воздуха 20 ± 5° С;

– относительная влажность 60 ± 20%.

3. Приготовление растворов.

Вскрыть ампулу, отобрать нужный объем ГСО в пипетку, перенести его в мерную колбу и долить 0,5% раствором азотной кислоты до требуемого объема. При необходимости из полученного раствора снова пипеткой отобрать нужный объем, перенести в колбу и долить раствором азотной кислоты.

4. Концентрация элемента в приготовленном растворе вычисляется по формуле:

$$C = C_0 \prod_{i=1}^{n} (V_{io}/V_i) \quad ,$$

где С — концентрация элемента в приготовленном образце (мг/л); V_{iu} — объем раствора, отобранный на i-м этапе разбавления; V_i — суммарный объем получившегося на i-м этапе раствора; n — число этапов разбавления.

5. Определение погрешностей приготовления раствора.

Относительная погрешность приготовления раствора определяется по формуле:

$$\Theta p = k \times_1 \sqrt{Sp_0^2 + \sum_{i=1}^{n} (S_1^2 + S_2^2 + 2St^2)} \,,$$

где k — коэффициент доверительной вероятности k = 1,1 для p = 0,95; Sp_0 — относительная погрешность стандартного образца; S_1 — относительная погрешность мерной пипетки, которой отбирается образец; S_2 — относительная погрешность мерной колбы, в которой разбавляется образец; St — относительная погрешность, вызванная изменением температуры на ±5° С от температуры 20° С. Относительная погрешность приготовления растворов не должна превышать 2%.

Абсолютная погрешность ΔCp приготовления раствора определяется по формуле:

$$\Delta Cp = C \times \Theta p/100,$$

где С — расчетная концентрация элемента в растворе.

Относительные погрешности пипеток для дозирования по ГОСТу 29169-91:

– пипетка вместимостью 0,5 мл 2-го класса точности: S_1 = 2%;
– пипетка вместимостью 1 мл 2-го класса точности: = 1,5%;
– пипетка вместимостью 2 мл 2-го класса точности: = 1%;
– пипетка вместимостью 5 мл 2-го класса точности: = 0,6%;
– пипетка вместимостью 10 мл 2-го класса точности: = 0,4%;
– пипетка вместимостью 20 мл 2-го класса точности: = 0,3%.

Относительная погрешность при изменении температуры на 5 градусов: St = 0,103% (для колбы и пипетки эта погрешность приблизительно одинакова).

Относительная погрешность мерных колб 2-го класса точности:

– вместимостью 2000 мл: S_2 = 0,06%;
– вместимостью 1000 мл: S_2 = 0,08%;
– вместимостью 500 мл: S_2 = 0,1%;
– вместимостью 250 мл: S_2 = 0,12%;
– вместимостью 200 мл: S_2 = 0,15%;
– вместимостью 100 мл: S_2 = 0,2%;
– вместимостью 50 мл: S_2 = 0,24%;
– вместимостью 25 мл: S_2 = 0,32%;
– вместимостью 10 мл: S_2 = 0,5%;
– вместимостью 5 мл: S_2 = 1,0%.

Значения относительных погрешностей определения массовой концентрации элементов, выраженные в % при доверительной вероятности p = 0,95 для некоторых ГСОРМ даны в таблице.

Значения относительных погрешностей для некоторых ГСОРМ

Элемент	Обозначение ГСО	Концентрация элемента (мг/л)	Погрешность Sp_s (%)
Алюминий	ГСО6064–91	10 000	0,5
Барий	ГСО5216–90	1000	1,0
Бериллий	ГСО5217–90	100	1,0
Бор	ГСО6087–91	1000	1,0
Ванадий	ГСО5218–90	1000	1,0
Железо	ГСО6069–91	10 000	0,5
Железо	ГСОРМ–24	1000	1,0
Кадмий	ГСОРМ–23	1000	1,0
Кальций	ГСОРМ–25	1000	1,0
Кобальт	ГСОРМ–24	1000	1,0
Магний	ГСОРМ–25	1000	1,0
Марганец	ГСОРМ–23	1000	1,0
Медь	ГСОРМ–24	1000	1,0
Молибден	ГСО5228–90	100	1,0
Мышьяк	ГСОРМ–13	100	1,0
Никель	ГСОРМ–24	1000	1,0
Олово	ГСО5231–90	1000	1,0
Ртуть	ГСО3497–86	1000	1,0
Свинец	ГСОРМ–23	2000	1,0
Селен	ГСО6076–91	1000	1,0
Сера	ГСО3405–90П	15 000	0,4
Стронций	ГСОРМ–25	1000	1,0
Титан	ГСО6083–91	1000	1,0
Фосфор	ГСОРМ–21	20 000	0,4
Хром	ГСО5236–90	1000	1,0
Цинк	ГСОРМ–23	1000	1,0

6. Пример расчета погрешности при приготовлении калибровочных растворов для определения магния в молоке. Обычное содержание Mg в молоке находится в пределах 10–15 мг/л. Для построения калибровочной кривой рекомендуется готовить растворы с концентрациями Mg лежащими в тех же пределах.

Калибровочный раствор 1: из ГСОРМ-25 пипеткой отбирается 5 мл раствора и переносится в мерную колбу объемом 200 мл. После этого объем раствора в колбе доводится до 200 мл 0,5% раствором азотной кислоты. Полученный калибровочный раствор имеет концентрацию

$$C1 = 1000 \times \frac{5}{200} = 25 \text{ (мг/л)}$$

Погрешность приготовления этого раствора составляет:

$$Sp(1)=1{,}1\times\ 0{,}01^2+(0{,}4^2+0{,}15^2+2\times0{,}103^2)+2\times0{,}103^2)=0{,}50\ (\%)$$

Калибровочный раствор 2: из раствора 1 пипеткой отбирается 15 мл, переносится в колбу объемом 25 мл и доводится до объема 25 мл раствором азотной кислоты.

$$C2 = 25 \times \frac{5}{200} = 15 \text{(мг/л)}$$

$$Sp(2)=1{,}1\times\ 0{,}01^2+(0{,}4^2+0{,}15^2+2\times0{,}103^2)+(0{,}3^2+0{,}32^2+2\times0{,}103^2)=0{,}71\ (\%)$$

Калибровочный раствор 3: из раствора 1 пипеткой отбирается 15 мл, переносится в колбу объемом 50 мл и доводится до объема 50 мл раствором азотной кислоты.

$$C2 = 1000 \times \frac{5}{200} = 25 \text{ (мг/л)}$$

$$Sp(2)=1{,}1\times\ 0{,}01^2+(0{,}4^2+0{,}15^2+2\times0{,}103^2)+(0{,}3^2+0{,}24^2+2\times0{,}103^2)=0{,}67\ (\%)$$

Как видно из расчетов, погрешности приготовления калибровочных растворов не превышают 2%.

7. Приготовленные растворы заливают в сухие сосуды с двойными пробками и хранят при температуре от +15° С до +35° С в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей. На сосуды с приготовленными растворами приклеиваются этикетки, выполненные на белой бумаге машинописным способом. На этикетке необходимо указывать концентрацию элемента, относительную погрешность и дату приготовления раствора. Например:

Al (10 ± 0,21) мкг/мл 15.06.94 г.

8. При использовании растворов, содержащих элементы, которые могут оказывать вредное воздействие на работающих и окружающую среду, следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.005-76 и ГОСТом 12.1.007-76.

gost.e-ecolog.ru