МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO/TS 6733— 2015

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции с применением графитовой печи

(ISO/TS 6733:2006/IDF/RM 133:2006, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский англоязычной версии международного документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 февраля 2015 г. № 75-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 сентября 2016 г. № 1212-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO/TS 6733—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/TS 6733:2006/IDF/RM 133:2006 «Молоко и молочные продукты. Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции с применением графитовой печи» («Milk and milk products — Determination of lead content — Graphite furnace atomic absorption spectrometric method», IDT).

Международный документ разработан подкомитетом SC 5 «Молоко и молочные продукты» Технического комитета по стандартизации ISO/TC 34 «Пищевые продукты» Международной организации по стандартизации (ISO) и Международной молочной федерацией (IDF).

Официальные экземпляры международного документа, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МКС 67.100.01
67.050

Поправка к ГОСТ ISO/TS 6733—2015 Молоко и молочные продукты. Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции с применением графитовой печи

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Сноска *** к таблице ДА.1	*** ГОСТ Р ИСО 52501—2005 (ИСО 3696:1987)	*** ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987)

(ИУС № 5 2017 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции с применением графитовой печи

Milk and milk products. Determination of lead content. Graphite furnace atomic absorption spectrometric method

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения общего свинца в молоке и молочных продуктах.

Предел обнаружения метода, определенный как трехкратное среднее квадратическое отклонение при контрольном определении, равен 0,001 мг/кг для жидких продуктов и 0,01 мг/кг для твердых продуктов при использовании сухого озоления. При использовании мокрой минерализации под давлением эти значения такие же, как для анализируемых частей проб, содержащих 0,2 г сухого вещества. При микроволновой минерализации используют анализируемые части проб большей массы, и пределы обнаружения будут, соответственно, ниже.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 648:2008 Laboratory glassware — Single-volume pipettes (Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой)

ISO 1042:1998 Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks (Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой)

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

ISO 6732:1985[1)] Milk and milk products — Determination of iron content — Spectrometric method (Reference method) (Молоко и молочные продукты. Определение содержания железа. Спектрометрический метод (контрольный метод))

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **содержание свинца** (lead content): Массовая доля вещества, определенная по методу, установленному в настоящем стандарте.

Примечание — Содержание свинца выражается в миллиграммах на килограмм пробы.

[1)] Аналог IDF 103A.

Издание официальное

4 Сущность метода

Анализируемую часть пробы подвергают минерализации способом программируемого сухого озоления с использованием серной кислоты. Допускается применение способа мокрой минерализации под давлением в тефлоновом или кварцевом сосуде с использованием азотной кислоты или применение микроволновой мокрой минерализации. Золу растворяют в разбавленной азотной кислоте или выпаривают мокрый минерализат досуха и растворяют остаток в разбавленной азотной кислоте. Измеряют атомную абсорбцию определяемого элемента в полученном растворе минерализата при длине волны 283,3 нм в атомно-абсорбционном спектрометре, оснащенном графитовой печью с зеемановской или дейтериевой коррекцией фона.

Количественное содержание элемента рассчитывают по предварительно установленной градуировочной зависимости или на основании метода стандартных добавок.

5 Реактивы

В ходе анализа используют реактивы только признанной аналитической чистоты.

5.1 Вода, бидистиллированная или аналогичной чистоты, соответствующая требованиям ISO 3696, класс 2.

5.2 Концентрированная азотная кислота (HNO_3), $\rho_{20}(HNO_3)$ = 1,40 г/см^3 для очистки.

5.3 Концентрированная азотная кислота (HNO_3), $\rho_{20}(HNO_3)$ = 1,40 г/см^3, Merck «Suprapur»[2)] или эквивалентная.

5.4 Концентрированная серная кислота (H_2SO_4), $\rho_{20}(H_2SO_4)$ = 1,84 г/см^3, Merck «Suprapur»[2)] или эквивалентная.

5.5 Раствор серной кислоты, 20 % (массовая/объемная доля).

Разбавляют 130 см^3 концентрированной серной кислоты (см. 5.4), доводят водой до 1000 см^3.

5.6 Матричные модификаторы

5.6.1 Растворяют 2,0 г дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$) (Baker «Ultrex»)[2)] и 0,17 г нитрата магния [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] (Merck «Suprapur») в воде. Доводят объем до 100 см^3. Пригодные растворы имеются также в продаже [например, Perkin-Elmer No. B019-0634[2)] (1 %-ный раствор Mg) и No. N930-3445 (10 %-ный раствор $NH_4H_2PO_4$)].

5.6.2 Смешивают 200 мм^3 раствора, содержащего 1 % Pd (в виде нитрата, например Perkin-Elmer No. B019-0635)[2)] и 20 мм^3 раствора, содержащего 1 % Mg (в виде нитрата, например Perkin-Elmer No. B019-0634)[2)] с 1,67 см^3 воды и двумя каплями азотной кислоты (см. 5.3).

5.7 Концентрированный стандартный раствор свинца, *c* (Pb) = 100 мг/дм^3

Растворяют 159,9 мг нитрата свинца [$Pb(NO_3)_2$] в воде в мерной колбе с одной меткой вместимостью 1000 см^3 (см. 6.4). Добавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты (см. 5.3). Доводят до метки водой и перемешивают.

Хранят раствор в бутылке из боросиликатного стекла с притертой стеклянной пробкой.

Примечание — В качестве альтернативы может использоваться имеющийся в продаже стандартный раствор, например Merck Titrisol 9969[2)].

5.8 Стандартный раствор свинца, *c* (Pb) = 1 мг/дм^3

Отбирают пипеткой 1,0 см^3 концентрированного стандартного раствора свинца (см. 5.7) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (см. 6.4). Добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты (см. 5.3). Разбавляют до метки водой и перемешивают. Хранят раствор в полиэтиленовой колбе (см. 6.6) с навинчивающимся колпачком.

5.9 Рабочие стандартные растворы свинца

Отбирают пипеткой 0, 0,50, 1,0, 2,0 и 3,0 см^3 соответственно стандартного раствора свинца (см. 5.8) в мерные колбы с одной меткой вместимостью 100 см^3 (см. 6.4). Добавляют 1 см^3 азотной кислоты (см. 5.3). Доводят до метки водой и перемешивают. Готовят рабочие стандартные растворы свинца каждую неделю.

Примечание — Эти рабочие стандартные растворы свинца имеют концентрации 0,0, 5,0, 10,0, 20,0 и 30,0 мкг/дм^3 свинца соответственно.

[2)] Baker «Ultrex», Merck «Suprapur» и растворы Titrisol и Perkin-Elmer — это примеры продуктов, имеющихся в продаже. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Хранят рабочие стандартные растворы свинца не более одной недели в полиэтиленовых колбах (см. 6.6) с навинчивающимися колпачками.

5.10 Азот или аргон высшей степени очистки.

6 Оборудование

Для проведения измерений используют стандартное лабораторное оборудование.

6.1 Тигли и стеклянная лабораторная посуда, очищенная следующим образом.

Промывают и ополаскивают водопроводной водой, затем ополаскивают дистиллированной водой. Замачивают в 10 %-ном (массовая доля) растворе концентрированной азотной кислоты (см. 5.2) в течение не менее 12 ч. Перед использованием трижды ополаскивают бидистиллированной водой. Дают возможность высохнуть и хранят очищенные таким образом тигли и стеклянную лабораторную посуду в условиях, препятствующих попаданию пыли.

6.2 Аналитические весы, способные взвешивать с точностью до 0,1 мг.

6.3 Кварцевые тигли плоскодонные, с крышками (колпачками), вместимостью приблизительно от 25 до 50 $см^3$.

6.4 Мерные колбы с одной меткой вместимостью 10, 100 и 1000 $см^3$, с притертыми стеклянными пробками.

6.5 Пипетки с одной меткой вместимостью 1, 2 и 10 $см^3$.

6.6 Полиэтиленовые колбы вместимостью 100 $см^3$, с навинчивающимися колпачками.

6.7 Дозаторы пипеточные с регулируемым объемом от 50 до 250 $мм^3$, от 250 до 1000 $мм^3$ и от 1000 до 5000 $мм^3$, с пластиковыми наконечниками.

6.8 Муфельная печь с программируемой температурой приблизительно до 800 °С, футеровка которой имеет низкое содержание свинца (например, кварц).

Регулярно нагревают муфельную печь (например, раз в две недели) до температуры от 700 °С до 800 °С.

6.9 Оборудование для мокрой минерализации под давлением, такое как традиционный источник нагрева или источник нагрева токами сверхвысокой частоты с сосудами для минерализации из материалов, не содержащих загрязнителей.

6.10 Печь, обеспечивающая поддержание температурного режима (150 ± 5) °С.

6.11 Нагревательная плитка с регулируемым термостатом.

6.12 Атомно-абсорбционный спектрометр, оборудованный электротермическим атомизатором (графитовая печь), зеемановской или дейтериевой коррекцией фона, автосамплером с виалами для проб, принтером или регистрирующим устройством, лампой с полым катодом или безэлектродной газоразрядной лампой для свинца, графитовыми трубками с платформами Львова, если необходимо, и т. д.

7 Отбор проб

В лабораторию должна быть доставлена представительная проба. Во время транспортирования и хранения не допускается какое-либо ее изменение или порча.

Отбор проб не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендуемый метод отбора проб приведен в ISO 707/IDF 50.

8 Подготовка пробы для анализа

Анализируемую пробу продукции подготавливают в соответствии с ISO 6732:1985 (подраздел 8.1).

Предотвращают любое загрязнение свинцом.

9 Проведение испытания

9.1 Сухое озоление

9.1.1 Анализируемая часть пробы

Взвешивают в кварцевом тигле (см. 6.3) с точностью до 1 мг приблизительно 1 г пробы для анализа для сухих продуктов или 5—10 г пробы для анализа жидких продуктов. Добавляют к пробе сухих продуктов 2—3 $см^3$ воды для получения густой пасты. Добавляют к анализируемой пробе 2 $см^3$ раствора серной

кислоты (см. 5.5). Осторожно перемешивают стеклянной палочкой. Ополаскивают стеклянную палочку небольшим количеством воды.

Примечание — Добавляют серную кислоту для предотвращения потерь свинца. Однако, как показал опыт, такое добавление кислоты не является необходимым, если озоление выполняют с программированием температуры и максимальной температурой в пределах 500 °С—550 °С.

9.1.2 Озоление

Помещают кварцевый тигель на нагревательную плитку (см. 6.11) и выпаривают содержимое досуха. Если реакция протекает слишком интенсивно, прерывают нагрев. Продолжают нагрев до прекращения выделения белого дыма серного ангидрида.

Переносят тигель в муфельную печь (см. 6.8). Повышают температуру печи приблизительно на 50 °С в час, начиная с комнатной температуры и до тех пор, пока она не достигнет 300 °С, а затем поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Потом снова повышают температуру печи приблизительно на 50 °С в час примерно до 550 °С. Выдерживают тигель с содержимым при этой температуре примерно в течение 6 ч.

Вынимают тигель из печи и оставляют для охлаждения. Увлажняют золу 1 см^3 воды и 1 см^3 азотной кислоты (см. 5.3). Используют нагревательную плитку (см. 6.11) для выпаривания содержимого кварцевого тигля досуха.

Затем возвращают тигель снова в муфельную печь (см. 6.8), температура которой тем временем понизилась от 550 °С до, приблизительно, 350 °С. Снова повышают температуру печи до 550 °С. Выдерживают печь при этой температуре в течение 30 мин. Повторяют этот процесс до тех пор, пока зола в тигле не будет свободной от углерода (не станет белой).

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Помещают нагревательную плитку и муфельную печь в вытяжной шкаф, поскольку при разложении выделяются серная кислота и пары оксида азота. В любом случае при переносе тиглей в другое место или хранении их между манипуляциями накрывают тигли крышками.

9.1.3 Анализируемый раствор

Добавляют 1,0 см^3 воды и 0,5 см^3 азотной кислоты (см. 5.3) к содержимому кварцевого тигля. Осторожно нагревают тигель на плитке (см. 6.11) до растворения золы. Количественно переносят содержимое тигля в мерную колбу с одной меткой вместимостью 10 см^3 (см. 6.4). Разбавляют до метки водой. Хорошо перемешивают и выполняют измерения.

9.1.4 Контрольный опыт

Выполняют все этапы, описанные в 9.1.1—9.1.3, но без анализируемой части пробы.

9.2 Минерализация в закрытом сосуде (испытательный сосуд для разложения)

9.2.1 Анализируемая проба

Взвешивают в тефлоновом сосуде для минерализации (см. 6.9) 1 г пробы для анализа жидких продуктов с точностью до 0,1 мг или 0,2 г пробы для анализа твердых продуктов. Если применимо, регулируют количество пробы жидкого продукта таким образом, чтобы она содержала не более 0,2 г органических веществ.

Такие количества применяют в случае использования сосуда для минерализации вместимостью 23 см^3. Адаптируют эти количества для сосудов другой вместимости.

9.2.2 Минерализация

Добавляют 3 см^3 азотной кислоты (см. 5.3). Закрывают тефлоновый сосуд для минерализации. Переносят его в стальной сосуд и плотно закрывают навинчивающейся крышкой. Помещают оба эти сосуда в сборе в печь (см. 6.10) при комнатной температуре. Повышают температуру печи до 150 °С и выдерживают при этой температуре в течение не менее чем 3 ч.

9.2.3 Анализируемый раствор

После охлаждения до комнатной температуры открывают тефлоновый сосуд для минерализации.

Выпаривают содержимое сосуда почти досуха на нагревательной плитке (см. 6.11). Добавляют 250 мм^3 азотной кислоты (см. 5.3) и количественно водой переносят содержимое сосуда в мерную колбу с одной меткой вместимостью 10 см^3 (см. 6.4). Доводят до метки водой.

Хорошо перемешивают и выполняют измерения.

9.2.4 Контрольный опыт

Выполняют все этапы, описанные в 9.2.1—9.2.3, но без анализируемой части пробы.

Некоторые лаборатории предпочитают использовать микроволновую минерализацию азотной кислотой, а не минерализацию при нагревании. Этот метод также может использоваться при условии, что лаборатория проверила, что при микроволновой минерализации получают растворы для измере-

ния, которые сравнимы с растворами, полученными при минерализации под давлением, если анализ проводился спектрометрическим методом атомной абсорбции с применением графитовой печи.

9.3 Измерения

9.3.1 Установка прибора

Примечание — В аналитических лабораториях используется большое разнообразие торговых марок и типов спектрометров AAS. Прибор пригоден в том случае, если он оборудован надлежащим источником света, оптической системой и соответствующей системой коррекции фона (например, на основе зеемановского эффекта или дейтериево-дуговой лампы). В продаже имеются несколько типов графитовых трубок; наилучшие результаты можно ожидать при использовании трубок из пиролитического углерода, трубок с пиролитическим покрытием или покрытием из циркония, снабженных платформами Львова.

Устанавливают все параметры прибора в соответствии с инструкциями изготовителя для измерения содержания свинца и оптимизируют их для получения приемлемых формы пика и поправки на фон.

9.3.2 Градуировка и измерение растворов пробы

9.3.2.1 Общие положения

Градуировку можно проводить с помощью градуировочного графика или метода стандартных добавок. Если выбирают градуировку по градуировочному графику, то необходимо подтвердить с помощью метода стандартных добавок, что наклоны градуировочных графиков одинаковы для стандартных и испытуемого растворов.

Объемы инжекции зависят от типа прибора и могут меняться от 5 до 40 мм^3. Для стандартных и испытуемого растворов в графитовую трубку должно быть добавлено одно и то же количество матричного модификатора (см. 5.6.1 или 5.6.2).

9.3.2.2 Метод определения с помощью градуировочного графика

Измеряют каждый из пяти рабочих стандартных растворов свинца (см. 5.9) по три раза. Затем также трижды измеряют анализируемый раствор (см. 9.1.3 или 9.2.3) и раствор контрольного опыта (см. 9.1.4 или 9.2.4). Отдельные показания с поправкой на фон (площади или высоты пиков) для одного и того же стандартного или анализируемого раствора не должны отличаться более чем на 10 %.

Проверяют рабочую характеристику прибора через каждые пять измерений раствора анализируемой части пробы путем измерения рабочего стандартного раствора свинца концентрацией 10 мкг/дм^3 (см. 5.9).

9.3.2.3 Метод определения с помощью стандартной добавки

Измеряют все растворы контрольного опыта (см. 9.1.4 или 9.2.4) и анализируемые растворы (см. 9.1.3 или 9.2.3) следующим образом. Вводят x мм^3 анализируемого раствора плюс x мм^3 матричного модификатора (см. 5.6.1 или 5.6.2) и измеряют атомное поглощение с поправкой на поглощение фона. Повторяют эту процедуру.

Затем выполняют то же самое, но дополнительно вводят x мм^3 соответствующего рабочего стандартного раствора свинца (см. 5.9) и измеряют атомное поглощение с поправкой на поглощение фона. Повторяют эту процедуру снова.

Затем выполняют то же самое, но дополнительно вводят $2x$ мм^3 того же самого рабочего стандартного раствора свинца. Выполняют это измерение дважды. Последовательность инжекции приводится в таблице 1.

Расхождение между каждой парой параллельных результатов измерения не должно превышать 10 %. В качестве проверки линейности увеличение сигнала в результате второго добавления должно составлять от 90 % до 110 % величины сигнала в результате первого добавления.

Примечание — В зависимости от типа прибора x меняется от 5 до 20.

Таблица 1 — Последовательность инжекции

Источник	Номер инжекции	Впрыскиваемая проба
Раствор контрольного опыта	1	Контрольный опыт
	2	Контрольный опыт
	3	Контрольный опыт + добавление 1
	4	Контрольный опыт + добавление 1
	5	Контрольный опыт + добавление 2
	6	Контрольный опыт + добавление 2

Окончание таблицы 1

Источник	Номер инжекции	Впрыскиваемая проба
Испытуемый раствор 1	1 2 3 4 5 6	Проба 1 Проба 1 Проба 1 + добавление 1 Проба 1 + добавление 1 Проба 1 + добавление 2 Проба 1 + добавление 2
Испытуемый раствор 2	1 2 3 4 5 6	Проба 2 Проба 2 Проба 2 + добавление 1 Проба 2 + добавление 1 Проба 2 + добавление 2 Проба 2 + добавление 2
Повторно начинают с раствора контрольного опыта и т. д.		И т. д.

Пример — Используются следующие установочные параметры для атомного абсорбционного спектрометра Perkin-Elmer AAS 4100 ZL[3], оборудованного лампой с полым катодом:

Графитовые трубки:	с пиролитическим покрытием, оборудованные платформой Львова из пиролитического углерода (Perkin-Elmer[3]) No. B050-4033, для AAS 4100 ZL)
Ток лампы:	10 мА
Длина волны:	283,3 нм
Ширина щели:	0,7 нм (нижней)
Газ:	азот
Скорость отмеривания пипеткой:	100 %
Объем инжекции:	10 мм^3
Температура инжекции:	20 °С
Матричный модификатор:	10 мкл [0,05 % Pd/0,03 % $Mg(NO_3)_2$] (см. 5.6.2)
Измерение сигнала:	площадь пика
Градуировка:	метод стандартных добавок

Таблица 2 — Программирование температуры

Этап	Температура печи, °С	Время, с		Внутренний поток газа, мм^3/мин
		линейного нарастания	выдерживания	
1	120	10	30	250
2	130	25	40	250
3	1200	20	30	250
4[a)]	1850	0	5	0
5	2500	1	5	250
[a)] Сигнал только регистрируется во время 4-го этапа атомизации.				

[3)] Perkin-Elmer AAS 4100 ZL является примером подходящего оборудования, имеющегося в продаже. Эта информация дается для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой этого оборудования со стороны ISO или IDF.

10 Расчет и представление результатов

10.1 Автоматизированный расчет

Современные приборы поставляются с программами пакета программного обеспечения, позволяющими рассчитать средние значения и среднеквадратические отклонения параллельных измерений. К тому же с помощью этих программ можно производить расчеты градуировочных графиков для внешних стандартов, а также для метода стандартных добавок. Кроме того, обычно в них можно ввести массу анализируемой части пробы и коэффициенты разбавления для того, чтобы прибор непосредственно рассчитывал результат, выраженный в миллиграммах на килограмм пробы для анализа.

Если прибор не оснащен такой программой, выполняют расчет, как указано в 10.2 или 10.3.

10.2 Расчет с помощью градуировочного графика

10.2.1 Рассчитывают средние значения сигналов, полученных для стандартных растворов, раствора контрольного опыта и испытуемых растворов (см. 9.3.2.1).

Наносят значения абсорбции рабочих стандартных растворов свинца (см. 5.9) относительно соответствующих концентраций и строят оптимальную линейную кривую по точкам или, альтернативно, рассчитывают линию регрессии по методу наименьших квадратов. Определяют по графику или рассчитывают концентрацию анализируемого раствора и раствора контрольного опыта в микрограммах на дм^3.

10.2.2 Рассчитывают содержание свинца в пробе для анализа w, мг/кг, используя следующую формулу

$$w = \frac{(w_s - w_0) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где w_s — численное значение содержания свинца в анализируемом растворе (см. 9.1.3 или 9.2.3), мкг/дм^3;

w_0 — численное значение содержания свинца в растворе контрольного опыта (см. 9.1.4 или 9.2.4), мкг/дм^3;

V — численное значение объема анализируемого раствора (см. 9.1.3 или 9.2.3), см^3;

m — численное значение массы анализируемой части пробы (см. 9.1.1 или 9.2.1), г.

10.3 Расчет с помощью стандартных добавок

10.3.1 Рассчитывают содержание свинца в пробе для анализа w_s и содержание свинца в контрольном растворе w_0, мкг/л, с помощью стандартных добавок, используя следующую формулу

$$w_s(w_0) = A_0 / \left[\frac{(A_2 - A_1) + (A_1 - A_0)}{2} \right] \times c_s, \quad (2)$$

где w_s — содержание свинца в анализируемом растворе, мкг/дм^3;

w_0 — содержание свинца в растворе контрольного опыта, мкг/дм^3;

A_0 — численное значение сигнала (площадь или высота) для анализируемого раствора или раствора контрольного опыта (см. 9.3.2.2);

A_1 — численное значение сигнала для анализируемого раствора или раствора контрольного опыта плюс одно добавление (см. 9.3.2.2);

A_2 — численное значение сигнала для анализируемого раствора или раствора контрольного опыта плюс два добавления (см. 9.3.2.2);

c_s — численное значение концентрации в добавленном стандартном растворе свинца (см. 5.9), мкг/дм^3.

10.3.2 Рассчитывают содержание свинца в пробе для анализа w, выраженное в миллиграммах на килограмм, с помощью того же равенства, что и в 10.2.2, но заменяя содержание свинца в растворе контрольного опыта w_0 и содержание свинца в анализируемом растворе w_s на значения, полученные в 10.3.1.

10.4 Выражение результатов

Результаты, полученные по 10.2.2 или 10.3.2, выражают с точностью до второго десятичного знака.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторное испытание

Значения повторяемости и воспроизводимости были выведены из результата межлабораторных испытаний, проведенных в соответствии с ISO 5725-1 и ISO 5725-2. Подробности межлабораторного испытания по определению прецизионности метода приведены в приложении А. Значения, полученные в результате испытания, не могут быть применимы к иным интервалам концентрации и матрицам, кроме приведенных.

11.2 Повторяемость

Абсолютная разность между двумя отдельными единичными результатами измерений, полученными в результате применения одного и того же метода при исследовании идентичного анализируемого материала в той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени, не должна превышать значения, приведенные в таблице А.1, более чем в 5 % случаев.

11.3 Воспроизводимость

Абсолютная разность между двумя единичными результатами измерений, полученными в результате применения одного и того же метода при исследовании идентичного анализируемого материала в разных лабораториях с различными операторами, использующими различное оборудование, не должна превышать значения, приведенные в таблице А.1, более чем в 5 % случаев.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующие данные:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;

b) метод отбора проб, если он известен;

c) применяемый метод испытаний, всегда со ссылкой на настоящий стандарт;

d) любые особенности, не указанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как дополнительные, а также сведения о любых происшествиях, которые могли повлиять на результат(ы) испытания;

e) результат(ы) испытаний или, если проводилась проверка повторяемости, окончательный полученный результат.

Приложение А
(справочное)

Межлабораторные испытания

А.1 Отчет об испытаниях

Международные совместные испытания, включающие девять лабораторий, были проведены на восьми пробах различных сухих молочных продуктов. Однако отчеты пяти участвующих лабораторий показали, что имелись трудности при использовании этого метода и что его методика не была точно соблюдена.

Полученные результаты четырех оставшихся лабораторий, каждая из которых использовала минерализацию под давлением в печи или микроволновой печи, были подвергнуты статистическому анализу в соответствии с ISO 5725-1 и ISO 5725-2 и дали данные по прецизионности, указанные в таблице А.1. Испытания по Grubbs и Cochran выявили, что выбросов больше не было.

Таблица А.1 — Результаты межлабораторных испытаний

	Тип продукта	Среднее, мкг/кг	*CVr*, %	*R*, мкг/кг	*CVR*, %	*R*, мкг/кг	*CVR*, %[a)]
A (1/13)	Молоко сухое сублимационной сушки 1, полученное из сгущенного стерилизованного молока без сахара	38,7	16,8	18,40	20,9	22,89	26,1
B (2/7)	Сухое цельное молоко	23,6	58,9	39,34	80,9	54,05	28,1
C (3/10)	Плавленый сыр	9,5	72,7	19,55	80,1	21,53	32,2
D (4/11)	Сухая молочная сыворотка	16,3	69,9	32,24	127	58,58	29,7
E (5/15)	Казеинат	25,3	49,0	35,08	75,5	54,06	27,8
F (6/12)	Молоко сухое сублимационной сушки 2, полученное из сгущенного стерилизованного молока без сахара	19,4	103	56,55	77,3	42,44	29,0
G (8/14)	Сыр сублимационной сушки	22,0	36,4	22,66	49,5	30,82	28,4
H (9/16)	Сухое обезжиренное молоко	19,6	37,8	20,97	29,6	16,42	28,9
[a)] Коэффициент вариации воспроизводимости был спрогнозирован по уравнению Горвица.							

А.2 Заключения и рекомендации

Результаты испытания показывают, что данные по прецизионности не соответствуют ожидаемым результатам. Воспроизводимость только для пары проб А со значительно более высоким содержаним свинца по сравнению со всеми остальными пробами согласуется с прогнозируемым значением по уравнению Горвица, в то время как воспроизводимость для пробы Н может считаться приемлемой. Для оставшихся пар проб воспроизводимость приблизительно в два-три раза выше прогнозируемой.

Результаты испытания не являются удовлетворительными и в целом количество лабораторий, представляющих данные, которые могут быть включены в валидацию, слишком низкое, поэтому данные по прецизионности неприемлемы. Возможно, неудовлетворительная прецизионность связана с низкими уровнями содержания свинца в пробах. Только две пробы были с завышенным содержанием свинца, в то время как другие имели естественный уровень загрязнения свинцом. С точки зрения качества продукта очень низкое содержание свинца является позитивным. С другой стороны, это подразумевает серьезную проблему для аналитических лабораторий.

Для жидкого молока Европейским союзом (EU) было установлено предельное содержание свинца 20 мкг/кг. Для сухого молока и других сухих молочных продуктов оно соответствует интервалу от 150 мкг/кг до 200 мкг/кг. Предельное содержание для сыра составляет приблизительно 75 мкг/кг.

Уровни содержания свинца в пробах для анализа, используемых для испытания, были гораздо ниже. Учитывая, что прецизионность и точность были приемлемы для пробы А с содержанием свинца около 35 мкг/кг, можно предполагать, что для проб для анализа с содержанием свинца от 50 мкг/кг до 100 мкг/кг, метод мог бы дать более удовлетворительные результаты.

Принимая во внимание, что определение содержания свинца не является методом, устанавливающим значения, а является оценкой концентрации четко определенного химического соединения, то в будущем наиболее подходящим может быть подход к решению этой проблемы с точки зрения критериев. Учитывая опыт, с помощью описанного метода можно получить прецизионные и точные результаты для содержаний свинца более 40 мкг/кг в сухом веществе.

Приложение В
(справочное)

Применимость сухого озоления в качестве способа минерализации

Только одна из лабораторий, участвующих в межлабораторном испытании, использовала сухое озоление. К сожалению, эта лаборатория не соблюдала точно установленную методику, поскольку озоление проводилось при температуре (700 ± 50) °С вместо установленной максимальной температуры 550 °С. Полученный в результате озоления продукт также экстрагировался *APDC* в *MIBK*, которого нет в методике. Тем не менее результаты этой лаборатории статистически не отличаются от результатов четырех лабораторий, применяющих технику минерализации в испытательном сосуде для разложения, и вполне совпадают с результатами трех лабораторий, применяющих технику *ICP-MS* и отбора твердых проб *GFAAS* (см. таблицу В.1).

Таблица В.1 — Сравнение средних результатов, полученных с помощью этого метода (испытательный сосуд для разложения), с результатами лабораторий, использующих технику отбора твердых проб *GFAAS* и *ICP-MS* (В), и сухое озоление при 700 °С (С)

Проба	Тип продукта	А среднее, мкг/кг	В среднее, мкг/кг	С среднее, мкг/кг
A (1/13)	Молоко сухое сублимационной сушки 1, полученное из сгущенного стерилизованного молока без сахара	38,7	33,6	29,8
B (2/7)	Сухое цельное молоко	23,6	10,1	6,0
C (3/10)	Плавленый сыр	9,5	5,8	7,2
D (4/11)	Сухая молочная сыворотка	16,3	6,1	0
E (5/15)	Казеинат	25,3	19,3	21,2
F (6/12)	Молоко сухое сублимационной сушки 2, полученное из сгущенного стерилизованного молока без сахара	19,4	13,5	11,6
G (8/14)	Сыр сублимационной сушки	22,0	15,2	15,7
H (9/16)	Сухое обезжиренное молоко	19,6	8,8	6,3

Одна из лабораторий представила данные об испытании полученных при сухом озолении продуктов, при обработке которых невозможно получить хорошие результаты из-за очень высокого фонового поглощения, которое прибор не мог компенсировать. Серная кислота, использованная для ускорения сухого озоления, может вызывать такие высокие фоновые сигналы. Опыт показал, что в случае использования более старых типов графитовых печей с относительно большими графитовыми трубками не было проблем с компенсацией фона для продуктов озоления этого типа ([6]), но в случае при использовании новых приборов со значительно меньшими графитовыми трубками эти проблемы могут возникнуть.

Основываясь на этих выводах, вызывает сомнения необходимость использования серной кислоты, поскольку основная цель ее использования заключается в предотвращении потерь свинца при испарении. В результате полученного опыта и дополнительной информации из лабораторий было обнаружено, что добавление серной кислоты не является необходимым для предотвращения таких потерь, если озоление проводится при программировании температуры с максимальной температурой озоления от 500 °С до 550 °С ([5]).

Серьезные потери свинца происходят в том случае, если проба почти не содержит неорганических веществ, что приводит к очень малому количеству остаточной золы. Кроме того, при озолении исключительно малого количества стандартного раствора, выход получается очень низким. Это предполагает, что неорганическая матрица окружает свинец и предотвращает таким образом его испарение. Однако большая часть молока и молочных продуктов образует значительное количество золы в результате содержащихся в них неорганических веществ.

Сухое озоление является относительно простым и нетрудоемким методом, позволяющим проводить минерализацию нескольких проб одновременно. В зависимости от размера муфельной печи это количество может меняться от 10 до 50 проб. Таким образом, эксперты рекомендуют не исключать этот альтернативный метод озоления из данного стандарта. Поэтому этот вариант включен, но с учетом примечания (см. 9.1.1), которое не предусматривает добавление серной кислоты.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 648:2008	—	*
ISO 1042:1998	—	**
ISO 3696:1987	—	***
ISO 6732:1985	—	**

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. В Российской Федерации действует ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой».

** Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

*** Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

Библиография

[1] ISO 707:2008[4)] Milk and milk products — Guidance on sampling
(Молоко и молочные продукты. Руководство по отбору проб)

[2] ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions
(Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения)

[3] ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
(Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)

[4] Ellen, G. and Van Loon, J. W. Determination of cadmium and lead in foods by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction: Test with certified reference materials. Food Add. Contam., 7, 1990, pp. 265—273
(Определение кадмия и свинца в пищевых продуктах спектрометрическим методом атомной абсорбции с применением графитовой печи и подготовкой по-зеемоновски с внесением поправок)

[5] Koops, J., Klomp, H. and Westerbeek, D. The cadmium and lead contents of Dutch milk. Comparison of the results obtained by Zeeman-corrected, stabilized-temperature platform furnace atomic absorption spectroscopy and differential-pulse anodic-stripping voltammetry. A reassessment. Neth. Milk Dairy J., 42, 1988, pp. 99—110
(Содержание кадмия и свинца в молоке, полученном в Голландии. Сравнение результатов, полученных с откорректированной подготовкой по-зеемоновски, основанной на спектрометрическом методе атомной абсорбции с применением устойчиво-температурной печи и дифференцированной разности снятых импульсов вольтметра. Переоценка)

[6] Ellen, G. and Tibbesma, G. Neth. Milk and Dairy J., 30, 1976, pp. 174—185
(Молоко и производство масла)

[4)] Аналог IDF 50.

УДК 637.12: 543.632:006.35 МКС 67.100.01
67.050 IDT

Ключевые слова: молочные продукты, содержание свинца, проба, сухое озоление, спектрометрический метод атомной абсорбции, графитовая печь

Редактор *Д.А. Мезинова*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 29.09.2016. Подписано в печать 07.10.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 35 экз. Зак. 2468.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru