

МВИ ФР.1.31.2002.00585

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в безалкогольных напитках, продукции винодельческой, ликероводочной и пивоваренной промышленности методом инверсионной вольтамперометрии

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в безалкогольных напитках, продукции винодельческой, ликероводочной и пивоваренной промышленности методом инверсионной вольтамперометрии

Диапазон измерения массовой концентрации в пробах продукции ионов мышьяка от 0,002 до 1,0 мг/дм³, ионов ртути от 0,0001 до 1,0 мг/ дм³.

Настоящая методика может использоваться для целей сертификации продукции.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах безалкогольных напитков, продукции винодельческой, ликероводочной и пивоваренной промышленности с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Определяемый ион	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	25
	св. 0,01	20
ртуть	0,0001-0,001	25
	св. 0,001	15

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на электрохимическом концентрировании мышьяка и ртути из подготовленной к измерениям пробы на поверхности золотого электрода и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы.

Значения массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах определяют методом добавок: сравнением величин аналитических сигналов, полученных для растворов проб и тех же проб после прибавления стандартных растворов с известной концентрацией анализируемых ионов.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344 со следующими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм ³	- не более $5 \cdot 10^{-4}$;
СКО случайной составляющей погрешности измерений, %	- не более 5.

4.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов мышьяка (ГСО 7344-96) с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ и относительной погрешностью концентрации не более 1%. При отсутствии стандартных образцов допускается использование стандартных растворов ионов мышьяка, приготовленных согласно ГОСТ 4212.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути (2+) (ГСО 7343-96) с массовой концентрацией 1,0 мг/см³ и относительной погрешностью концентрации не более 1%. При отсутствии стандартных образцов допускается использование стандартных растворов ионов ртути, приготовленных согласно ГОСТ 4212.

4.1.4 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.5 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.

4.1.6 Пипетки мерные вместимостью: 1 см³; 2 см³; 5 см³; 10 см³ по ГОСТ 29227.

4.1.7 Дозаторы пипеточные ДП-1-100 см³, ДП-1-1000 см³, дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл по ТУ 64-16-78..

4.1.8 Колбы мерные наливные вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 1000 см³ по ГОСТ 1770.

4.1.9 Цилиндры мерные вместимостью 25 см³, 50 см³ по ГОСТ 1770.

4.1.10 Пробирки мерные, вместимостью 20 см³ по ГОСТ 1770.

4.1.11 Линейка чертежная измерительная по ГОСТ 17435.

Допускается использование иных средств измерений, с характеристиками не хуже указанных в п. 4.1.

4.2 Вспомогательные устройства

4.2.1 Шкаф сушильный лабораторный с регулятором температуры 40-150⁰ С по ТУ 16-531-639

4.2.2 Электродуховка сопротивления камерная, лабораторная, СНОЛ 1,6.2,5/11-И₂ по ТУ 16-531.704 с регулятором температуры 150-500⁰

4.2.3 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150, ТУ 25-1173.103-84.

4.2.4 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом.

4.2.5 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.2.6 Колбы конические: КН-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.7 Воронки фильтрующие: ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-38 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

4.2.8 Чашки выпарительные вместимостью 20-50 см³ кварцевые по ГОСТ 19908 или фарфоровые лабораторные № 3 по ГОСТ 29225.

4.2.9 Стаканы термостойкие: В-1-5 ТС, В-1-150 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.10 Палочки из стекла по ГОСТ 21400.

4.2.11 Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.

4.2.12 Щипцы тигельные ЩТ по ТУ 64-1.973.

4.3 Реактивы

4.3.1 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709, вода бидистиллированная, ТУ 6-09-2502-77.

4.3.2 Калий марганцовокислый ГОСТ 20490, х.ч.

4.3.3 Кислота хлористоводородная ГОСТ 14261, ос.ч.

4.3.4 Кислота серная ГОСТ 14262, ос.ч.

4.3.5 Кислота азотная ГОСТ 11125, ос.ч.

4.3.6 Перекись водорода ГОСТ 10929, х.ч.

4.3.7 Магний азотнокислый ГОСТ 11088, ч.

4.3.8 Гидразин сернокислый ГОСТ 5841, чда.

4.3.9 Ангидрид мышьяковистый ГОСТ 1973, чда.

4.3.10 Натрия гидроксид ГОСТ 4328, хч.

4.3.11 Калий хлористый по ТУ 6-09-3678-74, ос.ч. 5-4 или ОСТ 6-09-113-86, ос.ч.

4.3.12 Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300.

4.3.13 Трилон Б (дунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540

4.3.14 Кислота хлорная, ГОСТ х.ч. по ТУ 6-09-2878

4.3.15 Бумага индикаторная универсальная рН 1-14.

4.3.16 "Хромовая смесь" для мытья лабораторной посуды.

Допускается использование иных с техническими характеристиками не хуже указанных в п.4.3.

4.4 Материалы

4.4.1 Фильтры обеззоленные, "синяя лента".

Допускается использование иных вспомогательных устройств, реактивов и материалов, с характеристиками не хуже указанных в п.4.2-4.4.

5 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм установленных ГОСТ 12.1.005.

5.3 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.2.007. Запрещается включать в сеть приборы и работать на них без заземления.

5.4 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

5.5 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.6 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер - химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора и уложившийся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При подготовке к выполнению измерений и выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-Температура окружающего воздуха, °С	25±5
-Атмосферное давление, кПа	86-101 (760 ± 30 мм рт.ст.)
-Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
-Частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5
-Напряжение питания в сети В	220 ± 10

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

При подготовке к выполнению измерений должны быть выполнены следующие работы: подготовка посуды, приготовление реактивов, настройка прибора.

8.1 Подготовка посуды к выполнению измерений.

Новую и загрязненную стеклянную посуду для анализа промыть в растворе "хромовой смеси", затем многократно сполоснуть водопроводной водой, тщательно промыть дистиллированной водой и трижды ополоснуть бидистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов.

8.2.1 Приготовление основных и градуировочных растворов.

8.2.1.1 Основной стандартный раствор ионов мышьяка с массовой концентрацией 100 мг/дм³ : государственный стандартный образец состава раствора ионов мышьяка (4.1.2) с массовой концентрацией 0,1 мг/см³.

8.2.1.2 Основной стандартный раствор ионов **ртути** с концентрацией 100 мг/дм³ приготовить из государственного стандартного образца состава раствора ионов ртути (4.1.3) с массовой концентрацией 1,0 мг/см³. Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца с концентрацией 1 мг/см³ (п.4.1.3), вылить содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки, вместимостью, 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения основных стандартных растворов ионов мышьяка и ртути 1 год.

8.2.1.3 Градуировочные растворы ионов:

(1) **мышьяка** (АС – As) с концентрацией 1-10 мг/дм³;

(2) **ртути** (АС-Hg) с концентрацией 0,1-10 мг/дм³

приготовить путем разбавления растворов (8.2.1.1 и 8.2.1.2) в соответствии с табл.2.

8.2.1.4 Раствор для приготовления градуировочных растворов ионов мышьяка (1) по п. 8.2.1.3 (1): приготовить 100 см³ насыщенного раствора гидразина сернокислого (4.3.8) в бидистиллированной воде подкисленной 1 см³ концентрированной серной кислоты (4.3.4).

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов ионов мышьяка и ионов ртути.

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм ³	Объем исходного раствора для приготовления АС, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Растворитель	Шифр	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм ³	Срок хранения АС
1	2	3	4	5	6	7
Градуировочные растворы (АС) ионов мышьяка						
100	5	50	Раствор, приготовленный по п.8.2.1.4	А С-As 1	10	30 дней
10	5	50		А С-As 2	1	готовят в день определения
Градуировочные растворы (АС) ионов ртути						
100	5	50	бидистил. вода	А С-Hg 1	10	30 дней
10	5	50	фоновый электролит	А С-Hg 2	1	готовят в день определения
1	5	50		А С-Hg 3	0,1	

8.2.2 Приготовление растворов для измерения массовой концентрации ионов мышьяка.

8.2.2.1 Раствор кислоты хлористоводородной концентрации 1 М: в мерную колбу вместимостью 100 см³ внести 8,2 см³ концентрированной хлористоводородной

кислоты (п.4.3.1) растворить в небольшом количестве бидистиллированной воды и довести объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.2 Раствор трилона Б концентрации 0,1 М: 9,3 г трилона Б (4.3.13) поместить в мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворить содержимое в бидистиллированной воде. Раствор довести до метки.

8.2.3 Приготовление растворов для измерения массовой концентрации ионов ртути.

8.2.3.1 Раствор кислоты хлористоводородной концентрации 0,1М: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ внести 8,0 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты (п.4.3.1) и довести объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.2 Раствор фонового электролита: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ внести 10 см³ хлорной кислоты (п. 4.3.14) и 30 см³ 0,1М хлористоводородной кислоты (п.8.2.3.1), довести объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешать.

8.2.4 Приготовление вспомогательных растворов.

8.2.4.1 Раствор для очистки электрода - раствор кислоты хлористоводородной концентрации 2 М в мерную колбу вместимостью 100 см³ внести 16,5 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты (п.4.3.1) растворить в небольшом количестве бидистиллированной воды и довести объем до метки бидистиллированной водой и перемешать.

8.2.4.2 Насыщенный раствор KCl: приготовить насыщенный раствор хлористого калия (4.3.11).

Все растворы хранить в посуде из боросиликатного стекла.

8.3.3 Установка, включение и подготовка прибора к выполнению измерений

8.3.1 Установить прибор в соответствии с руководством по эксплуатации

8.3.2 Параметры работы прибора установить согласно таблице 3.

Таблица 3 Параметры прибора при регистрации вольтамперограмм

Наименование иона	As	Hg
Тип измерительного электрода	АКУ-2 (специальный)	
Направление развертки	Положительное	
Потенциал очистки	+ 1,7	
Время очистки	60	
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50	
Потенциал накопления, В	- 05	- 0,25
Время накопления, с	60-300	30-900
Амплитуда развертки, В	1,0	1,25
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,15	0,7
Диапазон тока (для моделей анализатора)		
АКВ-07МК	100x1	
АКВ-07	1x1	
Амплитуда переменного тока, мВ (для моделей анализатора)		
АКВ-07МК	20	
АКВ-07	50	

8.3.3 Заполнить хлорсеребряный электрод сравнения насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы.

8.3.4 Установить золотой электрод в электрохимическую ячейку в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.3.5 Провести проверку работы прибора и электродов по 2 концентрациям растворов АС в выбранном диапазоне измерений (п. 8.2.1), выполняя последовательно операции по п.9.3. Отклонение измеренных значений массовой концентрации в растворах АС не должно превышать характеристики погрешности результатов измерений.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор, консервация и хранение проб продукции проводятся в соответствии с ГОСТ, ТУ и другой нормативной документацией, регламентирующей отбор проб конкретных видов продукции.

9.1.2. При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1 Подготовка проб к анализу выполняется отдельно: по п. 9.2.2 для определения ионов мышьяка и по п. 9.2.3 для определения ионов ртути.

Для определения каждого иона готовят по две параллельных пробы

Подготовка проб для измерения концентрации ионов мышьяка

9.2.2 Подготовка проб продукции для измерения массовой концентрации ионов мышьяка

9.2.2.1 Подготовка проб продукции для измерения массовой концентрации ионов мышьяка выполняется в соответствии с ГОСТ 26930-86.

Примечание: допускается подготовка проб в соответствии с МУК 4.1.985-00 в аналитическом автоклаве.

9.2.2.2 Охлажденную золу смочить 3 каплями концентрированной серной кислоты (4.3.4), добавить 0,1 г гидразина сернокислого (п.4.3.8) и продолжать нагревание до полного удаления паров серной кислоты.

9.2.2.3 К содержимому чашки (9.2.2.2) прилить 1 см³ раствора хлороводородной кислоты концентрации 1 М (8.2.2.1), 1 см³ раствора трилона Б концентрации 0,1 М (8.2.2.2) и 10 см³ бидистиллированной воды и тщательно перемешать и **оставить на 20 минут.**

9.2.2.4 Раствор пробы, подготовленной к выполнению измерений: содержимое чашки (9.2.2.3) количественно перенести в мерную пробирку (4.1.10) и довести бидистиллированной водой до объема 20 см³.

**Электроактивная форма мышьяка (As⁺³) сохраняет
устойчивость в
анализируемом растворе в течение 4-х часов.**

9.2.2.5 Раствор контрольной "холостой" пробы подготовить к выполнению измерений в соответствии с п.п.9.2.1.1-9.2.2.4, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

Подготовка проб для измерения концентрации ионов ртути

9.2.3 Подготовка проб продукции для измерения массовой концентрации ионов ртути.

9.2.3.1 Подготовка проб продукции для измерения массовой концентрации ионов ртути выполняется в соответствии с ГОСТ 26927-86.

Примечание: допускается подготовка проб в соответствии с МИ 2339-95 «Методика подготовки проб путем минерализации в аналитическом автоклаве «АНКОН-АТ-2».

9.2.3.2 Раствор пробы, подготовленной к выполнению измерений: раствор, полученный в результате полной минерализации пробы охладить и количественно перенести в мерную пробирку (п.4.1.10), вместимостью 20 см³, через бумажный фильтр (п.4.4.1), увлажненный раствором фонового электролита (п.8.2.3.2) . Раствор довести до метки фоновым электролитом.

9.2.3.3 Раствор контрольной “холостой” пробы подготовить к выполнению измерений в соответствии с п.п.9.2.3.1-9.2.3.2, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

9.2.4 В случае если содержание какого-либо иона в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение массы (объема) пробы продукции, взятой для минерализации, или увеличение времени электронакопления (таблица 3) при выполнении измерений.

9.3 Выполнение измерений

Измерения массовой концентрации ионов мышьяка и ртути выполняются в **раздельно подготовленных пробах**: для мышьяка - по п.9.2.2, для ртути -по п. 9.2.3 и включают следующие основные операции (табл.4):

Таблица 4

п .МВИ	Наименование основной операции выполнения измерений	Раствор пробы, подготовленной для измерения (№№ п.п. МВИ)	
		мышьяк	ртуть
9 .3.1	регистрация вольтамперограмм растворов проб	9.2.2.4	9.2.3.2
9 .3.2	регистрация вольтамперограмм растворов проб с добавками растворов АС	9.2.2.4 АС-As 1-6	9.2.3.2 АС-Hg 1-7
9 .3.3	регистрация вольтамперограмм раствора “холостой” пробы	9.2.2.5	9.2.3.3
9 .3.4.2	Механическая очистка специального электрода	обязательна после регистрации каждой вольтамперограммы	при понижении чувствительности

***Диапазон тока, время накопления и другие параметры прибора, установленные для измерений каждого иона, остаются постоянным для всей серии: (проба -проба со всеми добавками-холостой опыт).**

9.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы

9.3.1.1 В электролизер электрохимической ячейки поместить 20см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям (п.9.3, табл.4) .

9.3.1.2. Закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.1.3 Установить потенциал электрохимической очистки рабочего электрода + 1.7 В и произвести его электрохимическую очистку в течение 60 секунд (табл.3) не регистрируя вольтамперограммы. Выключить ячейку.

9.3.1.4 Параметры прибора при измерениях массовой концентрации ионов мышьяка и ртути установить в соответствии с табл. 3:

-потенциал накопления - **для мышьяка (- 0,50 В), для ртути (- 0,25 В);**

-время накопления – с учетом измеряемых концентраций таким образом, чтобы высота аналитического пика растворения была равна для: **мышьяка 120-180 мм, ртути 50-70 мм.**

При диапазоне тока 1 x 1 рекомендуемое время накопления **мышьяка** (при концентрации от 0,002 до 0.10 мг/ дм³ составляет 300 сек, а при концентрации св.0,10 мг/ дм³ -60 сек.

Включить ячейку, провести регистрацию вольтамперограммы и выключить ячейку.

9.3.1.5 Установить потенциал очистки электрода +1,7 В. Включить ячейку, провести электрохимическую очистку электрода в течение 60 секунд, выключить ячейку.

**Электрохимическая очистка электрода обязательна после записи каждой
Вольтамперограммы. Для каждого измеряемого раствора цикл операций по п.п.
9.3.1.3-9.3.1.5: регистрация вольтамперограммы - очистка электрода - повторить три
раза**

9.3.1.6 Данные всех выполненных измерений растворов проб при работе на анализаторе записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

9.3.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками

9.3.2.1 В электролизер ячейки с пробой (9.3.1.1) после регистрации вольтамперограмм и очистки электрода по п. 9.3.1 внести дозатором пипеточным (п.4.1.7) добавку раствора АС определяемого иона (табл.2).

**При выполнении измерений массовой концентрации ионов мышьяка после
внесения в ячейку добавки АС полученный раствор необходимо тщательно перемешать и
оставить на 20 минут**

9.3.2.2 Объем и концентрация добавляемого в ячейку раствора АС определяемого иона (п.8.2.1, табл.2) устанавливаются экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика измеряемого иона (мышьяка или ртути) при регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавкой увеличилась в 1,5 - 2 раза (при значениях параметров прибора, установленных при измерении соответствующей серии измерений). Суммарный объем добавленных растворов АС не должен превышать 10% от объема раствора пробы в ячейке.

9.3.2.3 Регистрацию вольтамперограмм пробы с добавками растворов АС и очистку электрода проводить при параметрах прибора, установленных для измерения пробы по п.п. 9.3.1.3-9.3.1.5.

9.3.3 Регистрация вольтамперограмм раствора “холостой” пробы

9.3.3.1 В электролизер ячейки поместить 20см³ раствора “холостой” пробы при выполнении измерений соответствующего иона (табл.4).

9.3.3.2 Установить и закрепить электролизер на подставке-держателе.

9.3.1.3 Регистрацию вольтамперограмм раствора “холостой” пробы и очистку электрода проводить при параметрах прибора, установленных для серии измерений пробы соответствующего иона по п.п. 9.3.1.3-9.3.1.5.

9.3.4 Очистка электродов

9.3.4.1 В конце работы электролизер и вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ополоснуть 2 М раствором хлористоводородной кислоты (8.2.3) и промыть бидистиллированной водой.

9.3.4.2 Очистка рабочего электрода выполняется, не вынимая их из держателя, при выключенной ячейке, но включенной мешалке: торец электрода очищают сухой фильтровальной бумагой. При сильном загрязнении рабочего электрода его помещают на 5 мин в раствор хлористоводородной кислоты концентрации 2М, затем тщательно споласкивают бидистиллированной водой, очищают фильтровальной бумагой. В исключительных случаях механическая очистка рабочих электродов осторожно выполняется острым скальпелем или бритвой.

9.3.5 Регистрация результатов измерений.

Данные всех выполненных измерений регистрируются в соответствии с п. 9.3.1.6 и Руководством по эксплуатации. Результаты выполненных измерений (все вольтамперограммы) могут быть выведены на дисплей или принтер, сформированы в отчеты и протоколы.

Примечание: при работе на анализаторе в комплекте с самописцем массовую концентрацию иона вычисляют по высоте аналитических пиков на ленте самописца в соответствии с приложением 1.

10 ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты анализа пробы регистрируются в виде протокола в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных.

10.2 Результаты измерений массовой концентрации мышьяка и ртути в пробах продукции в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$(C_{\text{ср.}} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3$$

где: $C_{\text{ср.}}$ - результат анализа пробы, мг/дм³

Δ -абсолютная погрешность измерений массовой концентрации иона, мг/дм³, при $P=0,95$.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \cdot C_{\text{ср.}} / 100$, мг/дм³, где

δ - значение относительной погрешности измерения массовой концентрации иона, % (табл.3).

10.3 Результаты измерений оформляют протоколом, форма которого приведена в программном обеспечении.

10.4 Характеристики погрешности измерений массовых концентраций определяемых элементов и нормативы оперативного контроля характеристик погрешности

Характеристики погрешности измерений и значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности приведены в таблице 5.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости -d), не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости - D), не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5 Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Границы относительной погрешности, ±δ, % (P=0,95)	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
			Сходимость, d (n=2)	Воспроизводимость, D (m=2)
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	25	19	33
	св. 0,01÷0,1	20	14	25
	св. 0,1	10	8	11
ртуть	0,0001-0,001	25	22	33
	св. 0,001	15	14	19

11 КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое двух параллельных определений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 5).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01d ,$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2 Контроль воспроизводимости

11.2.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы продукции. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т.д). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух

измерений (\bar{X}_1 и \bar{X}_2), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости $-D$ (таблица 5). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq D,$$

где X_1 и X_2 среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но разных условиях,

$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{X}$ (\bar{X} - среднее арифметическое значение результатов измерений \bar{X}_1 и \bar{X}_2).

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже 1 раза в месяц для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но разных условиях, и не реже 1 раз в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

11.3 Контроль погрешности результатов измерений

11.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

11.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются ГСО состава водных растворов ионов элементов.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля X и аттестованным значением массовой концентрации $-C$, с нормативом оперативного контроля точности K .

При $P=0,95$ $K = \Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |X - C| \leq K,$$

где $K = \Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$.

Значения δ приведены в таблице 5.

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

11.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экзemplяров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

11.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

11.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой X' , в пробе продукции без добавки X и значения добавки C , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

11.3.2.2 Образцами для контроля являются реальные пробы продукции. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

при проведении внутрилабораторного контроля ($P=0,90$)

$$K_{д} = 0,84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

при проведении внешнего контроля ($P=0,95$)

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

где $\Delta \bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \cdot \delta_x \cdot \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_x' \cdot X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения δ_x (δ_x') приведены в табл. 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_d$$

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

11.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экзemplяров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.