

ФР. 1.31.2002.00586

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка 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 кадмия, свинца, меди и цинка в безалкогольных напитках, продукции винодельческой, ликероводочной и пивоваренной промышленности методом инверсионной вольтамперометрии.

Диапазон измерения массовой концентрации ионов кадмия, свинца в пробах, подготовленных к измерениям от 0,001 до 1,0 мг/дм³, меди от 0,001 до 20,0 мг/дм³, цинка от 0,01 до 100,0 мг/дм³.

Расширение диапазона измеряемых концентраций ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробах продукции может быть достигнуто за счет разбавления анализируемой пробы или за счет увеличения объема пробы (п. 9.2.4) или увеличения времени электронакопления.

Настоящая методика может использоваться для целей сертификации продукции.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка 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

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$
кадмий	0,001 ÷ 1,0	32
свинец	0,001 ÷ 1,0	28
медь	0,001 ÷ 20,0	20
цинк	0,01 ÷ 100,0	25

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на электрохимическом концентрировании кадмия, меди, свинца, цинка на поверхности рабочего электрода и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы.

Значения массовой концентрации ионов кадмия, меди, свинца, цинка в пробах продукции 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

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

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ - не более $5 \cdot 10^{-4}$;
СКО случайной составляющей погрешности измерений, % - не более 5.

4.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов кадмия (ГСО 7773), свинца (ГСО 7778), меди (ГСО 7764), цинка (ГСО 7770) с аттестованными значениями массовой концентрации - 1,0 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованных значений не более 1% с при P=0,95.

Допускается применение ГСО с иными аттестованными значениями массовой концентрации и погрешностью аттестованных значений не хуже указанной. При отсутствии стандартных образцов допускается использование аттестованных растворов, приготовленных согласно ГОСТ 4212.

4.1.3 Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по

ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200г.

4.1.4 Набор гирь Г-2-200, ГОСТ 7328.

4.1.5 Колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770.

4.1.6 Цилиндры мерные 1-10, 1-25, 1-50, ГОСТ 1770.

4.1.7 Пробирки мерные вместимостью 20 см³, ГОСТ 1770.

4.1.8 Пипетки мерные 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6-2-10, 3-2-20, 3-2-25, ГОСТ 20292.

4.1.9 Дозаторы пипеточные ДП-1-20, ДП-1-1000.

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 Лампа инфракрасная мощностью 250 или 500 Вт.

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

4.2.5 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом.

4.2.6 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

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

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

4.2.9 Чашки выпарительные вместимостью 20-50 см³ кварцевые по ГОСТ 19908 или

фарфоровые лабораторные № 3-5 по ГОСТ 9147.

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

4.2.11 Палочки из стекла по ГОСТ 21400.

4.2.12 Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.

4.2.13 Щипцы тигельные ЩТ по ТУ 64-1.973.

4.3 Реактивы

4.3.1 Кислота азотная, ГОСТ 11225 ($d=1,42\text{г/см}^3$).

4.3.2 Калий хлористый, ГОСТ 4234.

4.3.3 Спирт этиловый ректификованный, технический, ГОСТ 18300.

4.3.4 Кислота хлористоводородная, ГОСТ 14261 ($d=1,19\text{г/см}^3$).

4.3.5 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная, ГОСТ 4520.

4.3.6 Магния оксид, ГОСТ 4526.

4.3.7 Магний азотнокислый, 6-водный, ГОСТ 11088.

4.3.8 Калий азотнокислый, ГОСТ 4217.

4.3.9 Калий дихромат, ГОСТ 4220.

4.3.10 Кислота серная, ГОСТ 4204.

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

4.3.12 "Хромовая смесь" для мытья лабораторной посуды.

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 тщательно промыть в растворе “хромовой смеси”, затем многократно сполоснуть водопроводной, а затем несколько дистиллированной водой и трижды ополоснуть бидистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду промыть 1М раствором азотной кислоты и тщательно сполоснуть бидистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление основных и градуировочных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка.

8.2.1.1 Основной стандартный раствор ионов свинца с концентрацией 100 мг/дм³: вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона свинца (п. 4.1.2.) с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.1.2 Основной стандартный раствор ионов кадмия с концентрацией 100 мг/дм³: вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона кадмия (п.4.1.2.) с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.1.3 Основной стандартный раствор ионов цинка с концентрацией 100 мг/дм³: вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона цинка (п. 4.1.2.) с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью

пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.1.4 Основной стандартный раствор ионов меди с концентрацией 100 мг/дм³: вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона меди (п. 4.1.2.) с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.1.4 Срок хранения основных стандартных растворов один год.

8.2.2 Приготовление градуировочных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка.

Градуировочные растворы с концентрацией ионов 0,01-1,0 мг/дм³ (АС-1 – АС-2) готовить по каждому иону отдельно: кадмия (АС1-2 – Cd), свинца (АС1-2 – Pb), меди (АС1-2 – Cu) и цинка

(АС1-2 – Zn) согласно МИ 2334 из основных растворов соответствующих ионов (8.2.1.1-8.2.1.4).

Объем основных растворов и мерных колб, массовая концентрация исходных и приготовленных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка и другие необходимые сведения приведены в табл.2.

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм ³	Объем исходного раствора для приготовления АС, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Растворитель	Шифр АС	Концентрация раствора АС, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	бидистиллированная вода	АС - 1	10,0	30 дней
100	1	100		АС - 2	1,0	Готовят в день определения

8.2.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.3.1 Кислота азотная, 1М раствор: 76см³ азотной кислоты (п.4.3.1.) поместить в мерную колбу вместимостью 1000см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.2 Кислота азотная, 0,1М раствор: 7,6см³ концентрированной азотной кислоты (п.4.3.1.) внести в мерную колбу вместимостью 1000см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.3 Кислота хлористоводородная, 1М раствор: 82,5 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты (п.4.3.4.) внести в мерную колбу вместимостью 1000см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.4 Ртуть (II) азотнокислая, 0,01М раствор: навеску соли 0,343 г (п. 4.3.5.) растворить в 50 см³ 0,1М азотной кислоты (п. 8.2.3.2), раствор количественно перенести в

мерную колбу вместимостью 100 см³, и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор хранить в темноте.

8.2.3.5 Раствор фонового электролита: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ налить

50 см³ 1М раствора хлористоводородной кислоты (п.8.2.3.3), 10 см³ 0,01М раствора азотной кислоты (п. 8.2.3.4) и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор хранить в темноте.

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.

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

8.3.4 Собрать и установить электрохимическую ячейку с рабочим углеситаловым электродом в соответствии с Руководством по эксплуатации.

8.3.5 Провести проверку работы анализатора по 2-3 растворам АС в выбранном диапазоне измерений (п. 8.2.1.3, табл.2), выполняя последовательно операции по п.9.3. Отклонение измеренных значений массовой концентрации в растворах АС не должно превышать характеристики погрешности результатов измерений.

8.3.6 Проверка работы анализатора в соответствии с руководством по эксплуатации выполняется при вводе в эксплуатацию, после ремонта прибора и при замене электродов

Таблица 3 Параметры прибора при регистрации вольтамперограмм

Наименование иона	Zn	Cd	Pb	Cu
Тип измерительного электрода	АКУ-1 (углеситаловый)			
Направление развертки	Положительное			
Потенциал очистки электрода	0			
Время очистки	60			
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50			
Потенциал накопления, В	1,3 ⁻	1,3 ⁻	1,3 ⁻	1,3 ⁻
		0,9 ⁻	0,9 ⁻	0,9 ⁻
Время накопления, с	60			
Амплитуда развертки, В	1,4	1,4	1,4	1,4
		1,0 5-1,10	1,05-1,10	1,0 5-1,10
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	1,0 ⁻	0,7 ⁻	0,4 ⁻	0,1 ⁻
Диапазон тока (для моделей анализатора)				
АКВ-07МК	1000x4			
АКВ-07	100x4			

Амплитуда переменного тока, мВ (для моделей анализатора)	
АКВ-07МК	20
АКВ-07	50

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 Измерения массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка выполняются в одной пробе. При проведении анализов одновременно готовят две параллельных пробы.

9.2.2 В чашку (тигель) отмерить пипеткой необходимый объем пробы (50-70см³) из подготовленного к испытанию образца продукции. При проведении анализов готовят две параллельных пробы. Образцы напитков перед отбором проб при необходимости подвергают дегазации по ГОСТ 6687.2 при температуре не более 25 °С.

9.2.3 Минерализацию проб проводят согласно ГОСТ 26929 или МУК 4.1.985-00 в аналитическом автоклаве.

9.2.3.1 Содержимое чашки (9.2.2) упарить досуха на водяной бане (пиво и безалкогольные напитки упарить досуха на электроплитке* и провести обугливание до прекращения выделения дыма) и поместить в электропечь (п.4.2.1), отрегулированную на температуру 150°С

*Примечание: для интенсификации процесса обугливания рекомендуется одновременно обогревать чашку с пробой инфракрасной лампой.

9.2.3.2 Минерализацию проб проводят при 450 °С в электропечи (п.4.2.1), постепенно повышая температуру на 50°С каждые 30 минут. Минерализацию считают законченной, если зола имеет белый цвет или слегка окрашена. В золе не допускается присутствие обугленных частиц.

9.2.3.3 В противном случае минерализацию повторяют: чашку с золой охладить до комнатной температуры и золу смочить 1см³ азотной кислоты (п. 4.3.1). Выпарить кислоту досуха на электроплитке со слабым нагревом (или на водяной бане) и после охлаждения поместить в охлажденную электропечь. Постепенно довести температуру до 300°С и выдержать при этой температуре в течение 30 минут.

9.2.4 В чашку с золой добавить 1см³ 1М хлористоводородной кислоты (п.8.2.3.3) и 5см³ раствора фонового электролита (п.8.2.3.5). Если зола плохо растворяется, чашку подогреть на водяной бане.

9.2.5 Раствор пробы, подготовленной к выполнению измерений: раствор, полученный в результате полной минерализации пробы (п.9.2.4), 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.

9.2.6 Раствор контрольной “холостой” пробы подготовить к выполнению измерений в соответствии с п.п.9.9.2.1-9.2.5, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

9.3 Выполнение измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в подготовленных пробах включает следующие основные операции (табл.4):

Таблица 4

п .МВИ	Наименование основной операции выполнения измерений	Раствор пробы, подготовленно й для измерения (№№ п.п. МВИ)
9 .3.1	регистрация вольтамперограмм* раствора “холостой” пробы	9.2.6
9 .3.2	регистрация вольтамперограмм* растворов проб	9.2.5
9 .3.3	регистрация вольтамперограмм* растворов проб с добавками растворов соответствующих ионов	9.2.5 с добавками
9 .3.4	очистка электродов	

***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 «холостой» пробы (фона).

9.3.1.1 В электролизер ячейки поместить 20см³ раствора «холостой» пробы п. 9.2.4 (табл.4).

9.3.1.2 Закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.1.3 Установить потенциал электрохимической очистки рабочего электрода 0,0 В (табл.3) и произвести его электрохимическую очистку в течение не менее 60 секунд не регистрируя вольтамперограммы. Выключить ячейку.

9.3.1.4 Установить параметры прибора (потенциал накопления, амплитуду развертки, диапазон тока и время накопления) в соответствии с рекомендациями табл.3. Включить ячейку, провести регистрацию вольтамперограмм* и выключить ячейку.

*Примечание 1: в случаях измерения в пробах продукции массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (без цинка) установить потенциал накопления (-0,9 В) и соответственно амплитуду развертки 1,05 -1,10 В

9.3.1.5 Установить потенциал очистки электрода 0,0 В. Включить ячейку, провести электрохимическую очистку электрода в течение времени, равном времени накопления, 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 Результаты измерений (регистрация вольтамперограмм раствора «холостой» пробы и условия выполнения всех измерений) записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии руководством по эксплуатации прибора.

9.3.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

9.3.2.1 В электролизер ячейки поместить 20см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям (таблица 4).

9.3.1.2 Закрепить электролизер на подставке-держателе прибора.

9.3.2.2 Выполнить операции п.9.3.1.3-9.3.1.6 при значениях параметров прибора, установленных при регистрации вольтамперограмм раствора «холостой» пробы.

Значения потенциалов аналитического пика определяемых ионов являются их качественной характеристикой. Ориентировочные значения приведены в таблице 3.

9.3.2.4 Результаты записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии руководством по эксплуатации.

9.3.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками.

9.3.3.1 Добавку растворов АС определяемых ионов внести в электролизер с пробой (9.3.2.1) после регистрации вольтамперограмм и очистки электрода.

9.3.3.2 Добавку растворов АС вносят дозатором пипеточным (п.4.1.9). Объем и концентрация добавляемых в ячейку растворов АС (табл.2) устанавливаются экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика измеряемого иона при регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавкой увеличилась в 1,5 - 3 раза при значениях параметров прибора, установленных при регистрации вольтамперограмм раствора пробы.

Суммарный объем всех растворов АС, добавленных в ячейку, не должен превышать 10% от объема раствора пробы в электролизере.

9.3.3.3 Регистрация вольтамперограмм в серии измерений пробы («холостая» проба, проба и проба с добавками соответствующего иона) проводится по п.п. 9.3.1.3- 9.3.1.6 при чувствительности и времени накопления, установленных каждого элемента.

9.3.3.4 В первую очередь выполнить измерения массовой концентрации ионов свинца, кадмия и цинка. Для этого в электролизер ввести в добавки растворов соответствующих ионов (табл.2) и выполнить операции по п.п. 9.3.1.3- 9.3.1.6.

9.3.3.5 Измерение массовой концентрации ионов меди в пробе с добавками обычно проводят после того, как выполнена регистрация вольтамперограмм по п.9.3.3.4 . Ввести добавку АС растворов ионов меди (табл.2) и выполнить операции по п.п. 9.3.1.3- 9.3.1.6.

9.3.4 Очистка электродов.

После проведения серии анализов или в конце работы ячейку и электроды тщательно промыть бидистиллированной водой, рабочие электроды механически очищают сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной этанолом, вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ополоснуть раствором

хлористоводородной кислоты (8.2.3.3), промыть бидистиллированной водой и поместить в насыщенный раствор хлористого калия.

9.3.5 Регистрация измерений

Промежуточные данные выполненных серий измерений регистрируются в соответствии с руководством по эксплуатации. Результаты выполненных измерений могут быть выведены на дисплей или принтер, сформированы в отчеты и протоколы испытаний.

Примечание: при работе на анализаторе в комплекте с самописцем массовую концентрацию определяемого 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 ионов в 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 ионов, 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 ионов, %.

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. Значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности

Определяемый ион	Диапазон Массовой концентрации, мг/кг (млн ⁻¹)	Границы относительной погрешности (P=0,95), ±δ%	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0.95)	
			Воспроизводимость, D (m=2)	Сходимость, d (n=2)
Кадмий	0,001 – 1,0	32	45	15

Свинец	0,001 – 1,0	28	40	21
Цинк	0,01 – 100,0	20	35	14
Медь	0,001 – 20,0	25	25	10

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,

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

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, экземпляров 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, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.