

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И
СЕРТИФИКАЦИИ (МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARTIZATION, METRPLPGY AMD
CERTIFICATION (ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ, ПОЧВЫ

**Методика измерений массовой доли общей ртути
атомно-абсорбционным методом
в модификации «метод холодного пара»**

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2022

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1. РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Метрология» (ООО «НПО «Метрология»)
2. ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии
3. ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол _____)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республике Казахстан

4. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от ____ № ____ межгосударственный стандарт ГОСТ _____ введен в действие в качестве национального стандарта с ____ 20__ г.
5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Область применения	4
2.	Нормативные ссылки	4
3.	Сущность метода измерений	5
4.	Средства измерений, стандартные образцы, испытательное и вспомогательное оборудование, вспомогательные устройства	5
5.	Требования безопасности и охраны окружающей среды	6
6.	Требования к квалификации оператора	7
7.	Условия выполнения измерений	7
8.	Подготовка к выполнению измерений	7
9.	Выполнение измерений	7
10.	Обработка результатов измерений	8
11.	Метрологические характеристики	9
12.	Оформление результатов измерений	10
13.	Контроль качества результатов измерений	10
14.	Контроль стабильности градуировочных характеристик средств измерений	13

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ, ПОЧВЫ

Методика измерений массовой доли общей ртути атомно-абсорбционным методом
в модификации «метод холодного пара»

Method of measurement of mass fraction of total mercury by atomic absorption method in modification «cold
steam method»

Дата введения - _____

1. Область применения

Настоящий стандарт распространяется на почвы, пищевые продукты и продовольственное сырье (мясо и мясопродукты, молоко и молочные продукты, рыбу, нерыбные продукты промысла и продукцию, вырабатываемую из них, зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия, и плодоовощную продукцию) и устанавливает методику измерений массовой доли общей ртути атомно-абсорбционным методом в модификации «метод холодного пара» с применением термической деструкции порошкообразных проб при их пробоподготовке.

Диапазоны измерений массовой доли общей ртути:

- от 0,013 до 0,290 мг/кг для почвы,
- от 0,013 до 0,400 мг/кг для мяса и мясопродуктов,
- от 0,0025 до 0,11 мг/кг для молока и молочных продуктов,
- от 0,11 до 1,00 мг/кг для рыбы, нерыбных продуктов промысла и продукции, вырабатываемой из них
- 0,013 до 0,050 мг/кг для зерна (семена), мукомольно-крупяных и хлебобулочных изделий
- 0,013 до 0,400 мг/кг для плодоовощной продукции.

2. Нормативные ссылки

1. ГОСТ OINLR-76-1-2011. ГСИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Методические и технические требования. Испытания.
2. ГОСТ 28498-90. Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.
3. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
5. ГОСТ 12.4.009-83. ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.
6. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
7. ГОСТ 12.1.019-2017. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
8. ГОСТ 12.4.021-75. Системы вентиляционные. Общие требования.
9. ТУ 4215-001-77187300-2015. Анализатор ртути «Юлия-5К». Технические условия.
10. ТУ 4215-032-77187300-2015. Комплекс ртутетрический «Юлия-5КМ». Технические условия.
11. ТУ 4215-018-77187300-2010. Приставка «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» и комплексу ртутетрическому «Юлия-5КМ». Технические условия.
12. РЭ 4215-002-77187300-2015. Анализатор ртути «Юлия-5К». Руководство по эксплуатации.
13. РЭ 4215-034-77187300-2015. Комплекс ртутетрический «Юлия-5КМ». Руководство по эксплуатации.
14. РЭ 4215-020-77187300-2010. Приставка «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» и комплексу ртутетрическому «Юлия-5КМ». Руководство по эксплуатации.

3. Сущность метода измерений

Метод измерений основан на:

- на методе атомной абсорбции в модификации «метод холодного пара»
- на методе термической деструкции порошкообразной пробы почвы, пищевых продуктов и продовольственного сырья.

Термическая деструкция порошкообразной пробы массой от 2,5 до 50,0 мг, помещенной в кварцевый стаканчик приставки «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» (ртутеметрическому комплексу «Юлия-5КМ») осуществляется путем нагревания пробы до $(700-750)^{\circ}\text{C}$; при этом из неё возгоняется ртуть в газовую фазу с последующим переносом паров ртути потоком воздуха от компрессора на золотой сорбент, где они накапливаются (концентрируются) с образованием амальгамы; по завершению процесса накопления ртуть импульсно испаряется с золотого сорбента при температуре $(700-750)^{\circ}\text{C}$ и потоком воздуха от компрессора образовавшиеся пары ртути направляются в кювету анализатора ртути.

При прохождении паров ртути от золотого сорбента до кюветы анализатора ртути «Юлия-5К» (ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ») они охлаждаются до комнатной температуры и поступают в кювету в виде паров атомов ртути. Далее они поглощают излучение ртути от ртутной лампы на длине волны 253,7 нм, изменяя тем самым оптическую плотность (D) атомного пара ртути в кювете. Значение « D » рассчитывается по соотношению $D = \lg \frac{J_0}{J}$, где J_0 и J - соответственно интенсивности излучения падающего и прошедшего через кювету света от ртутной лампы, которые измеряются.

Связь между « D » и массой атомов ртути (« m ») задается формулой Бугера-Ламберта-Бера: $D = \alpha \times m$, где α - коэффициент пропорциональности, являющийся тангенсом угла наклона градуировочного графика анализатора «Юлия-5К» (ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ»). Значение массы атомов ртути « m » в анализируемой пробе рассчитывается по установленному значению « D » и рассчитанному значению « α ». Для реализации на практике метода термической деструкции порошкообразных проб создана и аттестована приставка «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» и ртутеметрическому комплексу «Юлия-5КМ».

4. Средства измерений, стандартные образцы, испытательное и вспомогательное оборудование, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, испытательное и вспомогательное оборудование, вспомогательные устройства:

4.1. Средства измерений:

- Анализатор ртути «Юлия-5К» по ТУ 4215-001-77187300-2015 ТУ; свидетельство об утверждении типа средства измерений RU.C.31.065A № 40031/1 от 17.07.2017 г.; номер по Государственному реестру утвержденных типов средств измерений № 20972-10; идентификационное наименование ПО: IDM2014 APKexternalADC.hex; номер версии (идентификационный номер) ПО: 14.2; цифровой идентификатор ПО: 6E47D89A;
- Комплекс ртутеметрический «Юлия-5КМ» по ТУ 4215-032-77187300-2015 ТУ; свидетельство об утверждении типа средства измерений RU.C.31.659A № 61891/1 от 17.07.2017 г.; номер по Государственному реестру утвержденных типов средств измерений № 63570-16; идентификационное наименование ПО: IDM2010 APKwithTSP.hex; номер версии (идентификационный номер) ПО: 10.5; цифровой идентификатор ПО: 03F111FE;
- Лабораторные аналитические весы HR-AG/HR-AZG серии HR-AZD модель HR-250AZG; свидетельство об утверждении типа средства измерений ОС.С.28.004.А № 72997 от 07.03.2019 г.; номер по Государственному реестру утвержденных типов средств измерений № 74163-19;
- Термометр ртутный стеклянный 2 класса точности с ценой деления не более 2°C по ГОСТ 28498-2018

4.2. Испытательное оборудование:

- Приставка «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» и комплексу ртутеметрическому «Юлия-5КМ» для пробоподготовки порошкообразных проб почвы и пищевой продукции для последующего прямого (без перевода в раствор) их анализа по техническим условиям 4215-018-77187300-2010 ТУ

4.3. Вспомогательное оборудование:

- Дегидратор
- Термошкаф

- Мельница
- 4.4. Вспомогательные устройства:
- Агатовая ступка
 - Микрошпатель
 - Пинцет
- 4.5. Стандартные образцы
- Утвержденного типа стандартные образцы ГСО 2498-83/2500-83 состава дерновоподзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС)
 - Утвержденного типа стандартные образцы пищевой продукции с аттестуемой характеристикой «массовая доля общей ртути» в диапазоне допускаемых аттестованных значений массовой доли общей ртути
 - ✓ от 0,013 до 0,400 мг/кг (для мяса и мясопродуктов),
 - ✓ от 0,0025 до 0,110 мг/кг (для молока и молочных продуктов),
 - ✓ от 0,013 до 0,050 (для зерна, мукомольно-крупяных и хлебобулочных изделий),
 - ✓ от 0,11 до 1,00 мг/кг (для рыбы, нерыбных продуктов промысла и продукции, вырабатываемой из них),
 - ✓ от 0,013 до 0,400 мг/кг (для плодоовощной продукции)

и границами допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения стандартного образца, не более $\pm 20\%$.

Примечание. Допускается применение иных средств измерений, весов и термометров, иного испытательного и вспомогательного оборудования, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают требуемую точность измерений.

Средства измерений должны иметь действующие свидетельства (знак) о поверке, испытательное оборудование – свидетельство об аттестации в установленном порядке. Допускается использование других стандартных образцов с аналогичными метрологическими, техническими и качественными характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных; стандартные образцы должны быть утвержденного типа, внесены в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов, иметь действительный срок годности.

5. Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.1. К работе на анализаторе ртути «Юлия-5К» и ртутеметрическом комплексе «Юлия-5КМ» с приставкой «Термо-ПУ» допускаются лица, прошедшие обучение по технике безопасности, правилам эксплуатации и инструктаж о мерах предосторожности при работе с ртутьсодержащими образцами, согласно ГОСТ 12.1.007¹.

5.2. Помещение, в котором проводят анализы, имеет вытяжную вентиляцию согласно ГОСТ 12.4.021, соответствует требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и имеет средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

5.3. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не превышает пределов допускаемых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

5.4. Исключают возможность попадания в глаза потока ультрафиолетового излучения ртутной лампы анализатора ртути «Юлия-5К» (ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ»).

5.5. Электробезопасность при работе с электроустановками удовлетворяет требованиям ГОСТ 12.1.019.

5.6. Во избежание ожогов при работе с приставкой «Термо-ПУ» не следует прикасаться к горячему нагревательному элементу электропечи и кварцевому корпусу стаканчика, в который помещается проба почвы, пищевых продуктов и продовольственного сырья.

5.7. Утилизация проанализированных проб осуществляется на договорной основе с организацией, имеющей лицензию на утилизацию данного вида ртутьсодержащих отходов.

¹ В Российской Федерации действуют Межотраслевые правила по охране труда при производстве и применении ртути, утвержденные Постановлением Министерства труда и социального развития Российской Федерации от 14 октября 1999 г. № 37

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению аналитических работ и обработке результатов измерений допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или химика с высшим образованием, знающих основы спектрального анализа и оптических измерений, имеющих опыт работы со спектрометрическими средствами измерений, прошедших инструктаж по технике безопасности и изучивших руководства по эксплуатации анализатора ртути «Юлия-5К», ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ» и приставки «Термо-ПУ» и настоящую методику измерений.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от + 10 до + 35;
- атмосферное давление, мм рт.ст. от 630 до 800;
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80.

Электропитание анализатора ртути «Юлия-5К», комплекса ртутеметрического «Юлия-5КМ» и приставки «Термо-ПУ» осуществляют от однофазной сети с:

- частотой переменного тока, Гц 50 ± 1 ;
- напряжением, В 220^{+22}_{-33}

8. Подготовка к выполнению измерений

8.1. Подготовка анализатора ртути «Юлия-5К» и ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ» с приставкой «Термо-ПУ» проводят в соответствии с документами:

- «Анализатор ртути «ЮЛИЯ-5К». Руководство по эксплуатации. 4215-002-77187300-2015 РЭ», утвержденное 27.04.2015 г. ООО «НПО «Метрология»;
- «Комплекс ртутеметрический «ЮЛИЯ-5КМ». Руководство по эксплуатации. 4215-034-77187300-2015 РЭ» утвержденное 16.11.2015 г. ООО «НПО «Метрология»;
- «Приставка «Термо-ПУ» к анализатору ртути «Юлия-5К» и комплексу ртутеметрическому «Юлия-5КМ». Руководство по эксплуатации. 4215-020-77187300-2010 РЭ», утвержденное 27.05.2010 г. ООО «НПО «Метрология».

8.2. Пробоподготовка анализируемых проб почв, пищевых продуктов и продовольственного сырья заключается в высушивании их до воздушно-сухого состояния (до постоянной массы при температуре и влажности лабораторного помещения) с помощью дегидрататора с последующим измельчением в порошок в мельнице и доведением его до однородности путем многократного растирания в агатовой ступке. Допускается ускоренная сушка анализируемых проб в термошкафу с нагревом при температуре $(60-65)^{\circ}\text{C}$.

8.3. Градуировку анализатора «Юлия-5К» (ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ») с приставкой «Термо-ПУ» к нему и получение градуировочной зависимости проводят в соответствии с руководством по эксплуатации приставки «Термо-ПУ».

9. Выполнение измерений

Измерения массовой доли общей ртути в порошкообразных пробах почв, пищевых продуктов и продовольственного сырья проводят в соответствии с руководством по эксплуатации приставки «Термо-ПУ» с использованием программы для ПК «GAUSS 8.0». Градуировочную зависимость получают в координатах «Масса ртути» в анализируемой пробе (ось «х») – «Оптическая плотность» атомного пара ртути в кювете анализатора ртути «Юлия-5К» (ртутеметрического комплекса «Юлия-5КМ») (ось «у»). Для построения градуировочной зависимости используют «способ варьирования массы навески» (m , мг) пробы стандартного образца (СО) от 5 до 25 мг массовой доли общей ртути для каждого аттестованного значения массовой доли общей ртути в СО почвы или в СО пищевой продукции X_0 (мг/кг). Значение массы общей ртути в градуировочной порошкообразной пробе почвы и пищевой продукции ($m_{\text{сп}}$, нг) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Масса общей ртути (m_{cp} , нг) в градуировочной порошкообразной пробе почвы и пищевой продукции в зависимости от массы навески анализируемой пробы (m , мг) и массовой доли общей ртути (X_0 , мг/кг) в стандартном образце массовой доли общей ртути.

№№ п/п	Анализируемый объект	X_0 , мг/кг (по паспорту СО)	m , мг				
			5	10	15	20	25
1.	Почва	0,013	0,065	0,13	0,195	0,26	0,325
		0,11	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75
		0,29	1,45	2,90	4,35	5,80	7,25
2.	Пищевая продукция						
2.1.	Мясо и мясопродукты	0,013	0,065	0,13	0,195	0,26	0,325
		0,050	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
		0,11	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75
		0,40	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
2.2.	Молоко и молочные продукты	0,0025	0,0125	0,025	0,0375	0,05	0,0625
		0,013	0,065	0,13	0,195	0,26	0,325
		0,050	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
		0,11	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75
2.3.	Зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия	0,013	0,065	0,13	0,195	0,26	0,325
		0,050	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
2.4.	Рыба, нерыбные продукты промысла и продукции, вырабатываемая их них	0,11	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75
		0,40	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
		1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00
2.5.	Флодоовощная продукция	0,013	0,065	0,13	0,195	0,26	0,325
		0,040	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
		0,11	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75
		0,40	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00

В случае, если аттестованное значение массовой доли общей ртути в паспорте СО отличается от значений указанных в таблице 1, используют формулу пересчета массы навески по п.3.2 РЭ приставки «Термо-ПУ».

Проводят измерения оптической плотности (D) атомного пара общей ртути в двух навесках анализируемой пробы, отличающихся массой в диапазоне от 5,0 от 25 мг. Расчет массы ртути (в нг) в анализируемой навеске пробы (в мг) проводится автоматически по программе статистической обработки данных «GAUSS 8.0» на основе градуировочной зависимости в виде прямой, уравнение которой представляет собой соотношение $D = a \times m_{cp}$, где a - угол наклона градуировочной зависимости; значение поправочного коэффициента « a » равно 20,5 (с относительной погрешностью 0,2%) и оно не зависит от массы анализируемой пробы в диапазоне от 5,0 до 25 мг).

Установленное значение массы общей ртути (в нг) автоматически делится на массу анализируемой навески пробы (мг) и получают значение массовой доли общей ртути (мг/кг) в анализируемой пробе. Полученные значения массы навески, массы общей ртути в навеске и массовой доли общей ртути в пробе заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Значения m_i (мг), m_c (нг) и X_i (мг/кг).

№№ п/п	Масса навески пробы, m_i (мг)	Масса общей ртути в навеске пробы, m_c (нг)	Массовая доля общей ртути в пробе X_i , мг/кг
1.			
2.			

10. Обработка результатов измерений

При обработке результатов измерения X_i (мг/кг), представленных в таблице 2, проводят расчет результата измерений \bar{X} (мг/кг) и оценку приемлемости однократных параллельных результатов измерения X_1 и X_2 .

Вычисляют расхождение d между результатами измерения X_1 и X_2 по соотношению (1):

$$d = |X_1 - X_2| \quad (1)$$

Сравнивают полученное значение d с пределом повторяемости измерений $r_n^{omn}(\bar{X})$, значение которого приведено в таблице 3.

В случае, если выполняется условие по соотношению (2):

$$d \leq 0,01 \times r_l^{omn} \times \bar{X}, \quad (2)$$

то результаты однократных параллельных измерений X_1 и X_2 считаются приемлемыми и в качестве результата измерений массовой доли общей ртути \bar{X} (мг/кг), которое заносится в протокол измерений, принимается среднее арифметическое значение, полученное по соотношению (3):

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (3)$$

При невыполнении этого условия необходимо дополнительно получить еще один, два или три результата однократных параллельных измерения X_3 или X_3 и X_4 , или X_3 , X_4 и X_5 .

Результат измерений $\bar{X}(n)$ считают приемлемыми при выполнении условия по соотношению (4):

$$|X_{\max} - X_{\min}| \leq 0,01 \times r_l^{omn}(n) \times \bar{X}(n), \quad (4)$$

где X_{\max} и X_{\min} - максимальный и минимальный результат измерения из трех, четырех или пяти результатов однократных параллельных измерений; n - количество однократных параллельных результатов измерения.

$r_l^{omn}(n)$ - предел повторяемости измерений, значение которого рассчитывается по соотношению (5):

$$r_l^{omn}(n) = K \times r_l^{omn}(n=2), \quad (5)$$

где $k=1,1949$ ($n=3$), $k=1,3105$ ($n=4$), $k=1,3935$ ($n=5$).

$\bar{X}(n)$ среднее арифметическое значение из трех, четырех и пяти однократных параллельных результатов измерений, которое принимают за окончательный результат.

При невыполнении соотношения (4) выясняют причины появления неприемлемых результатов однократных параллельных результатов измерения и их устраняют.

Таблица 3. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости измерений r_l^{omn} и внутрилабораторной прецизионностью измерений R_l^{omn} (при и доверительной вероятности $P=0,95$).

№№ п/п	Объект анализа	Диапазоны измерений массовой доли общей ртути, мг/кг	Предел повторяемости измерений (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов однократных параллельных измерений), r_l^{omn} , %	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности), R_l^{omn} , % (P=0,95)
1.	Почва	от 0,013 до 0,29	30	36
2.	Пищевая продукция			
2.1.	Мясо и мясопродукты	от 0,013 до 0,40	33	42
2.2.	Молоко и молочные продукты	от 0,0025 до 0,11	36	27
2.3.	Зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия	от 0,013 до 0,050	30	36
2.4.	Рыба, нерыбные продукты промысла и продукция, вырабатываемая из них	от 0,11 до 1,00	30	36
2.5.	Флодоовощная продукция	от 0,013 до 0,400	36	47

11. Метрологические характеристики

Настоящая методика измерений обеспечивает получение приемлемых результатов измерений с количественными характеристиками показателей точности измерений, не превышающими значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4. Диапазоны измерений массовой доли общей ртути, значения количественных характеристик показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов измерений при $P = 0,95$.

№ № п/п	Объект анализа	Диапазон измерений массовой доли общей ртути, мг/кг	Значения количественных характеристик показателей точности измерений			
			показателя повторяемости измерений (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости измерений), $\sigma_{гд}^{отн}$, %	показателя внутрилабораторной прецизионности измерений (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности измерений), $\sigma_{гд}^{отн}$, %	показателя правильности измерений (относительное среднеквадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности измерений) $\sigma_c^{отн}$, %	показателя точности измерений (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$) $\pm\delta_{г}$, %
1.	Почва	от 0,013 до 0,290	11	13	13	27
2.	Пищевые продукты и продовольственное сырье					
2.1.	Мясо и мясопродукты	от 0,013 до 0,400	12	15	13	30
2.2.	Молоко и молочные продукты	от 0,0025 до 0,11	13	17	13	34
2.3.	Зерно, мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия	от 0,013 до 0,050	11	13	13	27
2.4.	Рыба, нерыбные продукты промысла и продукция, вырабатываемая из них	от 0,11 до 1,00	11	13	13	26
2.5.	Флодоовощная продукция	от 0,013 до 0,400	13	17	13	35

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений \bar{X} массовой доли общей ртути в пробах почв, пищевой продукции и продовольственного сырья представляется в протоколе измерений в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_{г}, \text{ мг/кг, при } P = 0,95 \quad (6)$$

где $\Delta_{г}$ – границы допускаемой абсолютной погрешности результата измерений \bar{X} , рассчитанные по соотношению (10):

$$\Delta_{г} = \delta_{г} \times 0,01 \times \bar{X} \quad (7)$$

где $\delta_{г}$ - границы относительной погрешности результата измерений \bar{X} (значения приведены в табл. 4).

13. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений методики измерений предусматривает следующие формы:

- контроль повторяемости результатов однократных параллельных измерения;
- контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений;
- контроль точности результатов измерений.

13.1. Контроль повторяемости результатов однократных параллельных измерений

Контроль повторяемости результатов однократных параллельных измерений X_1 и X_2 проводят при получении каждого результата измерений \bar{X} .

Контроль повторяемости результатов измерения X_1 и X_2 проводят методом сравнения разности d между X_1 и X_2 , полученной в условиях повторяемости измерений по соотношению (1), с пределом повторяемости r_l^{omn} , значение которого приведено в таблице 3.

Результаты контроля приводят в рабочем журнале.

Повторяемость результатов однократных параллельных измерений признают удовлетворительной, если выполняется соотношение (2).

При превышении предела повторяемости измерений r_l^{omn} измерения повторяют. При повторном превышении указанного предела дополнительно проводят одно, два или три измерения. Алгоритм контроля повторяемости измерений описан в п.10. При невыполнении соотношения (2) выясняют причины появления неприемлемых результатов однократных результатов измерения и их устраняют.

13.2. Контроль внутрилабораторной прецизионности результата измерений

Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений проводят с использованием рабочих проб. Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности результата измерений проводят методом сравнения расхождения двух результатов измерений \bar{X}_1 и \bar{X}_2 , полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности измерений (разные исполнители, разное время измерений,) с пределом внутрилабораторной прецизионности измерений R_l^{omn} , значение которого приведены в таблице 3.

Результаты контроля приводят в рабочем журнале.

Внутрилабораторная прецизионность результата измерений признается приемлемой, если выполняется условие по соотношению (11):

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R_l^{omn} \times 0,01 \times \bar{X}, \quad \bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2} \quad (8)$$

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности измерений R_l^{omn} измерения повторяют. При повторном превышении указанного предела R_l^{omn} выясняют причины, приводящие к неприемлемым результатам контроля, и устраняют их.

Взаимосвязь между R_l^{omn} (%) и пределом воспроизводимости измерений $R_{воспр}^{omn}$ (%) задается соотношением (12)

$$R_{воспр}^{omn} (\%) = 1,2 R_l^{omn} (\%) \quad (9)$$

13.3. Контроль точности результата измерений

Контроль точности результата измерений проводят путем анализа стандартных образцов с аттестованным значением массовой доли ртути (п.4). Стандартные образцы, используемые для контроля точности результата измерений, не следует использовать для получения градуировочной зависимости.

При контроле точности результата измерений разность между результатом измерений \bar{X} и аттестованным значением массовой доли ртути в стандартном образце X_0 не должна превышать критическое значение «К». Критическое значение «К» рассчитывают по соотношению (10):

$$K = \sqrt{\Delta_{am}^2 + \Delta_l^2} \quad (10)$$

где Δ_{am} - абсолютная погрешность аттестованного значения массовой доли ртути в стандартном образце X_0 , мг/кг;

Δ_l - границы абсолютной погрешности результата измерений \bar{X} , рассчитанные по формуле:

$$\Delta_l = \delta_l \times 0,01 \times \bar{X} \quad (11)$$

где δ_l - границы относительной погрешности результата измерений \bar{X} (значения δ_l приведены в таблице 4).

14. Контроль стабильности градуировочных характеристик средств измерений

14.1. Стабильность градуировочных характеристик анализатора ртути «Юлия-5К» и комплекса ртутетрического «Юлия-5КМ» контролируют в случае, если результаты однократных параллельных измерений X_1 и X_2 считаются неприемлемыми по соотношению (2).

14.2. Для контроля стабильности градуировочной характеристики измеряют массовую долю общей ртути в образце для контроля X_0 для каждого вида анализируемого объекта. Значения массовых долей общей ртути в образцах для контроля соответствуют значениям массовой доли общей ртути в градуировочных пробах, указанных в таблице 1 для каждой из анализируемых проб:

- для почв: 0,013; 0,11 и 0,29 мг/кг;
- для пищевой продукции:
 - ✓ для мяса и мясопродуктов: 0,013; 0,050; 0,11; 0,40 мг/кг;
 - ✓ для молока и молочных продуктов: 0,0025; 0,013; 0,050; 0,11 мг/кг;
 - ✓ для зерна, мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия: 0,013 и 0,050 мг/кг;
 - ✓ для рыбы, нерыбных продуктов промысла и продукции, вырабатываемых из них: 0,11; 0,40; 1,00 мг/кг;
 - ✓ для плодоовощной продукции: 0,013; 0,040; 0,11; 0,40 мг/кг.

14.3. В связи с тем, что градуировочные зависимости строятся методом варьирования массы навесок для каждого аттестованного значения массовой доли общей ртути (X_0) в образце для контроля, то измеряют массовые доли общей ртути в образцах для контроля с минимальной и максимальной массой пробы. Оптимальный диапазон массы анализируемых проб: от 5 до 25 мг. В соответствии с этим минимальное значение массы пробы составляет 5 мг и максимальное соответственно 25 мг.

14.4. Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполнено соотношение

$$|\bar{X} - X_0| \leq \Delta_{\text{г}}. \quad (12)$$

где X_0 – действительное значение массовой доли общей ртути в образце для контроля (мг/кг); \bar{X} – измеренное значение массовой доли общей ртути в этом же образце для контроля (мг/кг), $\Delta_{\text{г}}$ – абсолютная погрешность результата измерений \bar{X} .

В случае невыполнения указанного соотношения проводят повторную градуировку анализатора (комплекса).