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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 7086-1— 2026

ПОСУДА СТЕКЛЯННАЯ ГЛУБОКАЯ, КОНТАКТИРУЮЩАЯ С ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИЕЙ. ВЫДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ

Часть 1

Метод испытаний

(ISO 7086-1:2019, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2026

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 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «Институт стандартизации») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 074 «Стеклянная тара и посуда»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 апреля 2026 г. № 196-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	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 июня 2026 г. № 608-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 7086-1—2026 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2027 г. с правом досрочного применения

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 7086-1:2019 «Посуда стеклянная глубокая, контактирующая с пищевой продукцией. Выделение свинца и кадмия. Часть 1. Метод испытаний» («Glass hollowware in contact with food — Release of lead and cadmium — Part 1: Test method», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ISO/TC 166 «Керамическая посуда, посуда из стекла и стеклокерамики, контактирующая с пищевыми продуктами».

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 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»

© ISO, 2019
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2026

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 3
5 Реактивы и материалы 3
6 Аппаратура 4
7 Отбор и подготовка образцов для испытаний 4
8 Проведение испытания 5
9 Методы анализа 6
10 Протокол испытания 6
Приложение А (справочное) Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой . . . 7
Приложение В (справочное) Анализ методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии 14
Приложение С (справочное) Анализ методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 20

Введение

Выделение потенциально токсичных металлов, в частности, свинца и кадмия, с поверхности стеклянной посуды является проблемой, требующей эффективных методов контроля с целью защиты населения от возможной угрозы, связанной с использованием неправильно изготовленной и/или обработанной стеклянной посуды для приготовления, сервировки и хранения пищевой продукции и напитков.

Также требования к контролю выделения токсичных металлов из стеклянной посуды, существующие в разных странах, отличаются, что приводит к барьерам в бестарифной международной торговле данным товаром. В связи с этим необходимо разработать общепринятые на международном уровне методы испытания стеклянной посуды на предмет выделения потенциально токсичных металлов.

Пересмотр предыдущего издания примененного стандарта был связан с необходимостью учесть современные достижения в развитии такого инструментального аналитического метода, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

Изложенный в настоящем стандарте метод испытания представляет собой комбинацию процедуры выщелачивания, являющейся основной частью настоящего стандарта, и анализа продукта выщелачивания.

Метод ICP-MS получил общее признание как наиболее точный аналитический метод, но и другие методы имеют свои преимущества. В качестве альтернативного может быть использован пламенный атомно-абсорбционный метод. Могут быть использованы также и другие проверенные методы, точность которых позволяет измерять выделяемые количества свинца и кадмия. К таким методам, например, относятся атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи (GFAAS) или оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Допустимые пределы, приведенные в ISO 7086-2, установлены на основе однократного экстрагирования в раствор. В подразделе 8.5 ISO 7086-2:2000 указано, что все многократно используемые изделия испытывают трижды, применяя каждый раз свежий экстрагированный раствор, и результат третьей обработки раствором проверяют на соответствие допустимому пределу. Было доказано, что при третьем экстрагировании всегда выделяется металла меньше, чем при первом. Отсюда следует, что результат анализа третьего экстрагированного раствора будет неправильно показывать соответствие продукции установленным в ISO 7086-2 допустимым пределам. В настоящее время идет согласование новых допустимых пределов концентрации токсичных металлов, установленных на основании результатов анализа растворов после третьего экстрагирования.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПОСУДА СТЕКЛЯННАЯ ГЛУБОКАЯ, КОНТАКТИРУЮЩАЯ С ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИЕЙ. ВЫДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ

Часть 1

Метод испытаний

Glass hollowware in contact with food. Release of lead and cadmium.
Part 1. Test method

Дата введения — 2027—07—01
с правом досрочного применения

Предупреждение — Применение настоящего стандарта может потребовать использования опасных материалов, процедур и оборудования. Настоящий стандарт не описывает все риски, связанные с его применением. Ответственность за установление правил безопасной работы и определение применимости национальных нормативно-правовых ограничений лежит на пользователе настоящего стандарта.

Внимание — Испытания, регламентированные настоящим стандартом, должны проводиться только персоналом с соответствующим уровнем квалификации.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытания на выделение свинца и кадмия из глубокой стеклянной посуды, контактирующей с пищевой продукцией.

Настоящий стандарт распространяется на глубокую стеклянную посуду, предназначенную для использования при приготовлении, сервировки и хранения пищевой продукции и напитков (далее — стеклянная посуда), за исключением стеклокерамической посуды и мелкой посуды.

Настоящий стандарт также применим к изделиям из стекла, используемым для упаковки в пищевой промышленности.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 385, Laboratory glassware — Burettes (Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки)

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

ISO 1042, Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks (Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой)

ISO 3585, Borosilicate glass 3.3 — Properties (Боросиликатное стекло 3.3. Свойства)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторных аналитических работ. Технические требования и методы испытаний)

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

ISO и IEC поддерживают терминологические базы данных, используемые в целях стандартизации, по следующим адресам:

- платформа онлайн-просмотра ISO: доступна по адресу: https://www.iso.org/obp;
- Электропедия IEC: доступна по адресу: https://www.electropedia.org/.

3.1 **атомная абсорбция** (atomic absorption): Поглощение электромагнитного излучения свободными атомами в газовой фазе, при котором получают линейный спектр, характерный для конкретных поглощающих атомов.

3.2 **атомно-абсорбционная спектрометрия;** ААС (atomic absorption spectrometry, AAS): Спектральный аналитический метод качественного определения и количественной оценки концентрации элемента путем измерения *атомной абсорбции* (3.1) свободных атомов.

3.3 **пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия;** пламенная ААС (flame atomic absorption spectrometry, FAAS): *Атомно-абсорбционная спектрометрия* (3.2), использующая пламя для образования свободных атомов анализируемого элемента в газовой фазе.

3.4 **атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи;** ААС-ГП (graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS): *Атомно-абсорбционная спектрометрия* (3.2), включающая электротермическое распыление в графитовой печи.

3.5 **масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;** ИСП-МС (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS): Аналитический метод качественного определения и количественной оценки концентрации элемента путем измерения ионов, образующихся под действием радиочастотного магнитного поля индуктивно связанной плазмы.

Примечание — В масс-спектрометре ионы разделяются, и элементы идентифицируют по соотношению массы и заряда (m/z), а концентрация элементов пропорциональна числу их ионов.

3.6 **оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;** ИСП-ОЭС (inductively coupled optical emission spectrometry, ICP-OES): Аналитический метод для определения элементов, присутствующих на уровне следов, использующий эмиссионный спектр пробы для идентификации и определения количества элементов.

3.7 **экстрагированный раствор** (extraction solution): Раствор уксусной кислоты концентрацией 4 % (объемных), полученный после проведения экстрагирования, предназначенный для определения в нем содержания свинца и кадмия.

3.8 **площадь поверхности** (surface area): Площадь поверхности стеклянной посуды, которая контактирует с пищевой продукцией при нормальном использовании.

3.9 **питьевой край** (drinking rim): Часть наружной поверхности сосуда шириной 20 мм, измеряемая в вертикальном направлении от верхнего края вдоль стенки сосуда.

3.10 **раствор для испытаний** (test solution): Раствор уксусной кислоты концентрацией 4 % (объемных), используемый при испытании для экстрагирования свинца и кадмия из изделия.

3.11 **посуда** (foodware): Изделия, предназначенные для использования при приготовлении, сервировки и хранения пищевой продукции или напитков.

3.12 **стеклянная посуда** (glassware): Изделия из стекла, предназначенные для использования в контакте с пищевой продукцией.

Примечания

1 Стекло представляет собой неорганический материал, полученный полным расплавлением сырья при высокой температуре до гомогенного жидкого состояния, который затем охлаждают до твердого состояния, без кристаллизации.

2 Материал может быть прозрачным, окрашенным или непрозрачным в зависимости от количества используемых красителей и глушителей.

3.13 **мелкая посуда** (flatware): *Стеклянная посуда* (3.12), внутренняя глубина которой не превышает 25 мм, измеряемой от самой нижней точки до горизонтальной поверхности, проходящей через верхний край посуды.

3.14 **глубокая стеклянная посуда** (glass hollowware): *Стеклянная посуда* (3.12), внутренняя глубина которой превышает 25 мм и измеряется от самой нижней точки до горизонтальной поверхности, проходящей через верхний край посуды.

Примечание — Глубокую стеклянную посуду подразделяют на три категории в зависимости от ее вместимости:

- небольшая — глубокая посуда вместимостью до 600 мл;
- большая — глубокая посуда вместимостью от 600 мл до 3 л;
- для хранения — глубокая посуда вместимостью 3 л или более.

3.15 **стеклокерамическая посуда** (glass ceramic ware): Изделия, изготовленные из стеклокерамики, предназначенные для использования в контакте с пищевой продукцией.

Примечание — Стеклокерамика представляет собой неорганический материал, полученный полным расплавлением сырья при высокой температуре до гомогенного жидкого состояния, который затем охлаждают до твердого состояния и подвергают температурной обработке таким образом, чтобы образовалось вещество с микрокристаллической структурой.

4 Сущность метода

Стеклянную посуду или другие силикатные поверхности приводят в контакт с раствором для испытаний (5.1.3) на (24,0 ± 0,5) ч при температуре (22 ± 2) °С, чтобы экстрагировать свинец и/или кадмий (если они присутствуют) с поверхности изделий или образцов для испытаний.

Количество экстрагированных свинца и кадмия определяют соответствующим аналитическим методом. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является эталонным аналитическим методом, поскольку признан наиболее точным, однако и другие методы имеют свои преимущества. В качестве альтернативного метода применяют метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (пламенная ААС). Оба метода подробно описаны в приложениях А и В.

Другие проверенные аналитические методы, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи (ААС-ГП) или оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС), также могут быть применены при условии, что их точность позволяет измерять выделяемые количества свинца и кадмия. При измерениях методом ИСП-ОЭС рекомендуется использовать метод, описанный в приложении С.

Для некоторых особых видов изделий и применений, указанных в ISO 7086-2, экстрагирование проводят в течение (2,0 ± 0,1) ч тем же раствором для испытаний и при той же температуре.

5 Реактивы и материалы

5.1 Реактивы

Все реактивы должны быть установленной аналитической чистоты.

Для определения свинца и кадмия, присутствующих в растворах в следовых количествах, применяют реактивы надлежащей чистоты. Концентрация определяемых элементов и мешающих компонентов в реактивах и воде должна быть незначительной по сравнению с наименьшей концентрацией определяемого элемента в анализируемом растворе.

5.1.1 Вода

При подготовке анализируемых проб, а также для всех разбавлений используют воду класса 1 в соответствии с ISO 3696.

5.1.2 Уксусная кислота

Применяют ледяную уксусную кислоту (CH_3COOH), ρ = 1,05 г/мл.

5.1.3 Раствор уксусной кислоты для испытаний с объемной концентрацией кислоты 4 %

40 мл уксусной кислоты (5.1.2), отобранной пипеткой с одной меткой (6.2.4), переносят в воду (5.1.1) и разбавляют водой до метки в мерной колбе (6.2.5) вместимостью 1000 мл. Раствор следует использовать свежеприготовленный. Может быть приготовлено большее количество раствора при пропорциональном увеличении количеств реактивов.

5.2 Материалы

5.2.1 Твердый парафин с температурой плавления в диапазоне от 56 °С до 58 °С.

5.2.2 Моющее средство, в качестве которого используют имеющиеся в продаже некислотные средства для ручного мытья посуды, применяемые в разбавленном виде в соответствии с рекомендациями изготовителя.

5.2.3 Силиконовый герметик, способный образовывать герметизирующую ленту диаметром около 6 мм. Герметик не должен выделять в анализируемый раствор уксусную кислоту, кадмий или свинец.

6 Аппаратура

6.1 Анализаторы

Используемые спектрометры для методов ИСП-МС, пламенной ААС и ИСП-ОЭС, описаны в приложениях А, В и С соответственно.

Допускается также использовать спектрометр, предназначенный для проведения анализа методом ААС-ГП.

6.2 Дополнительная аппаратура

6.2.1 Лабораторная посуда

Лабораторная посуда, изготовленная из боросиликатного стекла в соответствии с требованиями ISO 3585.

6.2.2 Бюретки

Используют бюретки вместимостью 25 мл с ценой деления шкалы 0,05 мл, соответствующие классу В по ISO 385, или выше.

6.2.3 Крышки

В качестве крышек для испытуемых изделий могут быть использованы, например, пластины, часовые стекла, чашки Петри различных размеров. Крышки должны быть непрозрачными, если испытания проводят не в темном помещении.

6.2.4 Пипетки с одной меткой

Используют пипетки с одной меткой вместимостью 10 и 100 мл, соответствующие классу В по ISO 648 или выше. При необходимости используют пипетки другой вместимости.

6.2.5 Мерные колбы с одной меткой

Используют мерные колбы с одной меткой вместимостью 100 и 1000 мл, соответствующие классу В по ISO 1042 или выше. При необходимости используют мерные колбы другой вместимости.

6.2.6 Поршневые пипетки (шприцы) точного объема

Используют поршневые пипетки (шприцы) с фиксированной величиной хода, обычно 1000 и 500 мкл.

6.2.7 Поверочная линейка и глубиномер

Указанные измерительные устройства должны иметь шкалу, градуированную в миллиметрах.

7 Отбор и подготовка образцов для испытаний

7.1 Выбор образцов

При отборе образцов от партии разнообразной посуды предпочтение отдается изделиям, имеющим наибольшее отношение площади поверхности к объему в каждой категории.

7.2 Объем выборки

Для испытания отбирают не менее четырех образцов. Все образцы должны быть идентичны по размерам, форме, цвету и декоративной отделке.

7.3 Подготовка и хранение образцов для испытаний

Отобранные образцы стеклянной посуды должны быть чистыми, очищенными от жира или других веществ, влияющих на результаты испытаний. Для этого образцы моют раствором некислотного бытового моющего средства в количестве 1 мл/л температурой (40 ± 5) °С. Посуду ополаскивают сначала водопроводной водой, затем водой по 5.1.1. Дают воде стечь и высушивают стеклянную посуду либо в сушильном шкафу при температуре (40 ± 5) °С, либо протиранием чистой фильтровальной бумагой.

Образцы, изменившие окраску после мытья и сушки, испытанию не подлежат. После очистки нельзя прикасаться к поверхности образца, подлежащей испытанию.

8 Проведение испытания

8.1 Экстрагирование

8.1.1 Температура экстрагирования

Экстрагирование проводят при температуре (22 ± 2) °С в темном помещении.

8.1.2 Выщелачивание

Каждый отобранный образец стеклянной посуды заполняют раствором для испытаний до уровня, находящегося по вертикали на 1 мм ниже верхнего края посуды (уровня перелива), и накрывают крышкой. Выщелачивание проводят в течение (24,0 ± 0,5) ч или (2,0 ± 0,1) ч в зависимости от вида испытуемого изделия.

8.1.3 Отбор проб экстрагированного раствора для анализа

Перед отбором проб экстрагированный раствор следует перемешать любым подходящим способом, позволяющим избежать потери экстрагированного раствора или повреждения поверхности посуды. Отбирают пипеткой необходимое количество экстрагированного раствора, необходимое для проведения анализа применяемым методом, и переносят его в подходящую емкость для хранения.

Анализ экстрагированного раствора проводят, по возможности, сразу, поскольку существует риск адсорбции свинца или кадмия на стенках емкости, особенно если свинец и кадмий присутствуют в небольших концентрациях.

8.1.4 Испытание питьевого края

Для испытания питьевого края стеклянной посуды на внешней стороне каждого из четырех образцов отмечают маркером уровень, находящийся на (20 ± 1) мм ниже верхнего края образца. Каждый образец помещают вверх дном в подходящий стеклянный лабораторный сосуд, диаметр которого превышает диаметр образца от 1,25 до 2 раз. В лабораторный сосуд наливают раствор для испытания (5.1.3) в таком количестве, чтобы он заполнил сосуд до отмеченного уровня на образце. Выдерживают лабораторный сосуд с образцом (при определении кадмия — в темном помещении) (24,0 ± 0,5) ч или (2,0 ± 0,1) ч (в зависимости от вида испытуемого изделия) при температуре (22 ± 2) °С, защитив его при этом от чрезмерного испарения. Часть наружной поверхности образца, не подлежащую испытанию, осторожно покрывают слоем расплавленного парафина. Таким же образом обрабатывают ручки образца посуды, находящиеся в области кромки, подлежащей испытанию.

Если за время выдержки уровень раствора в лабораторном сосуде понизился, добавляют раствор для испытания (5.1.3), чтобы восстановить прежний уровень, отмеченный маркером.

Допускается отрезать питьевой край образца и испытывать его отдельно.

В растворе после выщелачивания определяют свинец и кадмий соответствующим спектральным методом и записывают результаты.

8.2 Образцы, применяемые при многократном контакте с пищевой продукцией или напитками

Если посуда предназначена для многократного контакта с пищевой продукцией или напитками, испытание проводят трижды на одном и том же образце, используя каждый раз свежую порцию раствора для испытаний (5.1.3). Если выделение определяемых элементов при повторном проведении экстрагирования согласуется с их выделениями при первом экстрагировании, в дальнейших испытаниях нет необходимости.

В соответствии с категорией конкретного изделия, установленной в ISO 7086-2, проверяют пригодность материала испытанного изделия на основе концентрации токсичных металлов в экстрагированном растворе после третьего испытания.

Между отдельными испытаниями образец посуды промывают водой (5.1.1).

9 Методы анализа

9.1 Общие положения

Используют один из трех спектральных методов: ИСП-МС, пламенную ААС, ИСП-ОЭС, описанных в приложениях А, В и С соответственно.

Допускается также использовать метод ААС-ГП.

9.2 Вычисление выделившихся количеств свинца и кадмия из стеклянной посуды

Данные о выделении свинца и кадмия получают непосредственно в виде концентраций свинца и кадмия в экстрагированных растворах, полученных после соответствующей обработки образца, и выражают в микрограммах на литр.

9.3 Вычисление выделившихся количеств свинца и кадмия из питьевого края

Количество свинца и кадмия, выделившееся из питьевого края образца, вычисляют, умножая концентрацию свинца и кадмия в экстрагированном растворе на объем раствора для испытания. Данный показатель выражают в микрограммах на единицу изделия.

Возможен другой способ обработки результата, при котором вычисляют количество свинца и кадмия, выделившееся с единицы поверхности питьевого края образца, путем умножения концентрации свинца и кадмия в экстрагированном растворе на объем раствора для испытания и деления на площадь поверхности питьевого края. В этом случае результат испытания выражают в микрограммах на квадратный дециметр.

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт, включая год издания;

b) данные, идентифицирующие образец, включая тип и источник (если известен);

c) ссылку на способ вычислений в соответствии с разделом 9 с указанием при необходимости следующих данных: площадь поверхности, заполняемый объем и площадь поверхности питьевого края;

d) число испытанных образцов (минимум четыре образца);

e) примененный метод анализа, включая информацию о необходимых рабочих характеристиках в соответствии с приложениями А, В и С;

f) результаты испытания для отдельного образца и средний результат для одной группы образцов;

g) даты проведения экстрагирования и определения элементов спектральным методом;

h) любые необычные особенности, наблюдавшиеся при испытании.

Приложение А
(справочное)

Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

А.1 Общие положения

В настоящем приложении описан метод ИСП-МС для определения свинца и кадмия в экстрагированных растворах.

А.2 Сущность метода

Процедура определения свинца и кадмия методом ИСП-МС состоит из следующих этапов:

1) введение анализируемого раствора в высокочастотную плазму для разложения химических соединений, атомизации и ионизации элементов;

2) извлечение ионов из плазмы избирательно откачивающим управляемым вакуумным устройством и разделение ионов в масс-спектрометре на основе отношения их массы к заряду;

3) пропускание ионов через блок разделения масс, их определение, обычно посредством непрерывного вторично-электронного умножителя, и обработка информации о ионах системой обработки данных;

4) количественное определение ионов после проведения градуировки прибора путем анализа подходящих стандартных растворов.

Зависимость интенсивности аналитического сигнала от массовой концентрации определяемого элемента обычно линейна в диапазоне концентраций, границы которого отличаются на пять порядков. Более подробно метод описан в ISO 17294-1.

А.3 Мешающие влияния

Присутствие в анализируемом растворе сопутствующих элементов может оказывать мешающее влияние при использовании ИСП-МС метода, т. е. вызывать систематическую погрешность при измерении сигнала. Мешающие влияния подразделяют на влияния по спектральным и неспектральным причинам.

Мешающее влияние по спектральным причинам может быть вызвано следующими компонентами:

1) изотоп другого элемента с таким же отношением массы к заряду, что у определяемого изотопа, например ^{114}Cd (определяемый изотоп) и ^{114}Sn (мешающий изотоп). Подобное мешающее влияние может быть скорректировано с учетом распространенности различных изотопов мешающего элемента (таблица А.1). Опция корректировки часто бывает включена в программное обеспечение (ПО) прибора. Для измерения обычно выбирают изотоп, у которого отсутствует подобное мешающее влияние;

2) многоатомный компонент или молекула, а также двухзарядный ион. Во многих случаях такие ионы содержат аргон (плазмообразующий газ) и/или кислород, образующийся из воды распыляемого раствора, например $^{114}MoO^{+}$ (мешающий ион) и ^{111}Cd, ^{114}Cd (определяемый изотоп). При значительном влиянии молекул или двухзарядных ионов необходимо вносить поправку.

Пример — Исправленный сигнал кадмия (с использованием для определения поправочного коэффициента распространенности изотопов в природе):

^{114}Cd = (114 сигнал) – (0,02684) (^{118}Sn сигнал).

Мешающие влияния по физическим неспектральным причинам связаны с процессами распыления и транспортирования, а также с эффективностью передачи ионов. Процессы распыления и транспортирования могут оказывать влияние, если матричные компоненты имеют отличающиеся поверхностное натяжение и вязкость. Изменение матричного состава может вызвать существенное подавление или всплеск сигнала. Растворенные твердые частицы могут осаждаться на наконечнике пневматического распылителя и на разделительной поверхности пеногасителя. Для минимизации осаждения твердых частиц рекомендуется соблюдать требование к их концентрации в анализируемых растворах менее 0,2 % (2000 мг/л). Для корректирования физических влияний может быть использован внутренний стандарт, если он тщательно подобран к определяемому элементу таким образом, что оба элемента одинаково реагируют на изменения матрицы. Пятикратное разбавление анализируемого раствора обычно устраняет проблему.

Для корректирования сигнала используют следующую формулу:

$$(1000)\,(^{206}\mathrm{Pb}) + (1000)\,(^{207}\mathrm{Pb}) + (1000)\,(^{208}\mathrm{Pb}).$$

Подробная информация о мешающих влияниях спектрального и неспектрального характера приведена в ISO 17294-1:2004, 6.1.

Таблица А.1 — Мешающие компоненты при определении свинца и кадмия

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Теоретически возможные мешающие компоненты		Практически значимый мешающий компонент
			элемент	многоатомный ион	
Cd	111	12,8	—	MoO, MoOH, ZrOH, K_2O_2H	$^{94}Zr^{16}O^{1}H$, $^{95}Mo^{16}O$
	113	12,2	In	MoO, ZrOH, Ca_2O_2H, Ar_2O_2H, RuO	In, $^{97}Mo^{16}O$
	114	28,7	Sn	MoO, MoOH, RuO	Sn, $^{98}Mo^{16}O$
Pb*	206	24,1	—	PtO	—
	207	22,1	—	IrO	—
	208	52,4	—	PtO	—
* Для количественной оценки концентрации свинца необходимо использовать все три изотопа, чтобы учесть различную распространенность изотопов свинца в природе.					

А.4 Реактивы

Все реактивы должны иметь степень чистоты не ниже «чистый для анализа» (ч. д. а). При определении элементов на следовых и ультраследовых уровнях реактивы должны иметь надлежащую степень чистоты. Концентрация определяемых элементов или мешающих компонентов в реактивах и воде должна быть незначительной по сравнению с их наименьшей концентрацией в анализируемых растворах.

Для минимизации мешающего влияния многоатомных компонентов используют азотную кислоту.

А.4.1 Вода

Вода, используемая при анализе для приготовления и разбавления растворов, должна соответствовать классу 1 в соответствии с ISO 3696.

А.4.2 Уксусная кислота

Используют уксусную кислоту (CH_3COOH), ледяную, ρ = 1,05 г/мл.

А.4.3 Раствор уксусной кислоты для испытаний с объемной концентрацией кислоты 4 %

40 мл уксусной кислоты (А.4.2), отобранной пипеткой с одной меткой (6.2.4), переносят в воду (А.4.1) и разбавляют водой до метки в мерной колбе (6.2.5) вместимостью 1000 мл. Раствор следует использовать свежеприготовленный. Может быть приготовлено большее количество раствора при пропорциональном увеличении количеств реактивов.

А.4.4 Азотная кислота

Азотная кислота требуемой степени чистоты может иметь плотность 1,40 г/мл, что эквивалентно массовой концентрации азотной кислоты 650 г/кг, или плотность 1,42 г/мл, что эквивалентно массовой концентрации азотной кислоты 690 г/кг.

Оба реактива могут быть использованы в настоящем методе.

А.4.5 Основные растворы определяемых элементов (свинец, кадмий, внутренние стандарты)

Растворы, содержащие один или несколько элементов с определенной концентрацией, сопровождаемые свидетельством, где указаны методики их приготовления и использованная кислота. Пригодны растворы определяемых элементов концентрацией, например, 1000 мг/л. Считается, что такие растворы стабильны в течение более одного года, но рекомендуется ознакомиться с рекомендациями изготовителя, чтобы стабильность растворов была гарантирована.

А.4.6 Стандартные растворы свинца и кадмия концентрацией 10 мг/л

Пипеткой с одной меткой (6.2.4) отбирают 10 мл стандартного раствора Pb и Cd концентрацией 1000 мг/л и переносят вместе или отдельно в мерную колбу вместимостью 1000 мл (6.2.5). В каждую мерную колбу добавляют 10 мл азотной кислоты. Доливают воду до метки, раствор тщательно перемешивают и переносят в подходящую емкость для хранения.

А.4.7 Промежуточные стандартные растворы свинца и кадмия концентрацией 1 мг/л

Пипеткой с одной меткой (6.2.4) отбирают 10 мл стандартного раствора Pb и Cd концентрацией 10 мг/л и переносят вместе или отдельно в мерную колбу вместимостью 100 мл (6.2.5). В каждую мерную колбу доливают воду до метки, тщательно перемешивают раствор и переносят в подходящую емкость для хранения. При каждом использовании промежуточный стандартный раствор должен быть свежеприготовленным.

А.4.8 Внутренний стандарт (раствор элемента сравнения)

Выбор элементов для внутренних стандартов зависит от аналитических задач. Растворы этих элементов должны охватывать интересующий диапазон масс. Обычно для внутренних стандартов выбирают элемент, атомная масса которого отличается от атомной массы определяемого элемента не более чем на 50 единиц. Концентрации этих элементов в анализируемых пробах должны быть пренебрежимо малыми.

Для указанных целей, например, пригодны элементы ^{89}Y, ^{103}Rh, ^{165}Ho и ^{187}Re.

Могут быть использованы внутренние стандарты с концентрацией элементов 5 мг/л.

Пипеткой с одной меткой (6.2.4) переносят 5 мл основного раствора элемента (растворы Y, Rh, Ho и Re с концентрацией каждого элемента 1000 мг/л) в мерную колбу вместимостью 1000 мл (6.2.5). В каждую мерную колбу добавляют 10 мл азотной кислоты. Доливают воду до метки, раствор тщательно перемешивают и переносят в подходящую емкость для хранения.

Подходящий диапазон концентраций элемента внутреннего стандарта в пробах и градуировочных растворах составляет от 10 до 100 мкг/л.

А.4.9 Градуировочные растворы свинца и кадмия

Градуировочные растворы, используемые для градуировки прибора, готовят из основных растворов или сертифицированных стандартных образцов.

Градуировочные растворы, концентрации которых перекрывают требуемый рабочий диапазон концентраций, готовят путем разбавления стандартных растворов или промежуточных стандартных растворов элементов.

Для минимизации матричного эффекта в градуировочные растворы добавляют соответствующие количества раствора уксусной кислоты для испытаний (А.4.3), чтобы сделать состав градуировочных растворов равным составу анализируемых растворов. При необходимости, прежде чем доводить градуировочные растворы до заданного объема, в них добавляют раствор внутреннего стандарта в количестве, необходимом для создания концентрации необходимом для создания концентрации элемента сравнения 10 мкг/л или 100 мкг/л.

А.4.11 Первичный раствор для проверки градуировки

Первичный раствор для проверки градуировки готовят смешением свинца и кадмия, отобранных из стандартного раствора, не используемого для приготовления градуировочных растворов, при этом концентрация в нем свинца и кадмия должна находиться близко к середине градуировочного диапазона. Стандартный раствор также может быть закуплен. Раствор для проверки градуировки должен иметь такой же кислотный состав (матрицу), что градуировочные и анализируемые растворы.

А.4.12 Текущий раствор для проверки градуировки

Текущий раствор для проверки градуировки готовят смешением свинца и кадмия, отобранных из стандартного раствора, который был использован для приготовления градуировочных растворов, при этом концентрация в нем свинца и кадмия должна находиться близко к середине градуировочного диапазона. Раствор для проверки градуировки должен иметь такой же кислотный состав (матрицу), что градуировочные и анализируемые растворы.

А.4.13 Раствор для контроля мешающего влияния

Готовят раствор для контроля мешающего влияния (ICS), содержащий известные количества мешающих элементов (таблица А.1), по которому может быть оценена амплитуда отклонения аналитического сигнала за счет влияния мешающего элемента и внесена соответствующая корректировка. Например, готовят раствор молибдена, который служит для оценки влияния оксида молибдена на определение изотопов кадмия. Растворы различных мешающих компонентов позволяют оценить способность измерительной системы корректировать сигнал в присутствии молекул и ионов различных мешающих изотопов. ICS используют для проверки того, что система обработки данных обеспечивает правильную корректировку аналитического сигнала, соответствующую нормам, установленным системой контроля качества. Эти растворы готовят из особо чистых реактивов или закупают.

А.4.14 Раствор для оптимизации или раствор для настройки

Раствор для оптимизации или раствор для настройки является коммерчески доступным продуктом и служит для градуировки по массе и оптимизации условий эксплуатации аппаратуры, используемой для ИСП-МС метода, например, для регулировки максимальной чувствительности при минимальной скорости образования оксидов и минимальном образовании двухзарядных ионов. Такой раствор должен содержать элементы с атомными массами, перекрывающими весь диапазон атомных масс, а также элементы, обладающие высокой скоростью образования оксидов и легко образующие двухзарядные ионы.

А.5 Аппаратура

А.5.1 Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Аппаратура для метода ИСП-МС включает:

- систему введения анализируемого раствора (насос, распылитель, распылительная камера);
- индуктивно связанную плазму (высокочастотный генератор, индуктор электронагревателя, факельный запал);
- квадрупольный или времяпролетный масс-спектрометр, обеспечивающий сканирование масс с приемлемым разрешением;
- оборудование для ослабления мешающего влияния многоатомных компонентов, обычно реакционная ячейка;
- систему контроля и систему обработки данных;
- источник аргона высокой степени чистоты (>99,99 %);
- источник гелия для реакционной ячейки, газа особой степени чистоты (>99,999 %);
- дополнительный пробозаборник или дополнительный (перистальтический) насос.

Более подробная информация приведена в ISO 17294-1.

А.5.2 Вспомогательное оборудование

На стабильность градуировочных и анализируемых растворов может влиять материал контейнеров, в которых они хранятся. Материал контейнера выбирают согласно его назначению. При определении свинца и кадмия в 4 %-ном растворе уксусной кислоты допускается использовать контейнеры (пробирки и емкости для хранения) из полиэтилена высокой плотности (HDPE) или политетрафторэтилена (PTFE).

Непосредственно перед применением всю лабораторную посуду, используемую для приготовления основных и стандартных растворов, необходимо тщательно вымыть в теплом разбавленном растворе азотной кислоты (например, в растворе с массовой концентрацией 10 %), а затем несколько раз промыть водой (А.4.1).

Допущение применения поршневых пипеток (шприцев) позволят готовить меньшие объемы градуировочных растворов. Допускается также использовать устройства для разбавления растворов.

Более подробная информация приведена в ISO 17294-1.

А.6 Проведение испытания

А.6.1 Настройка прибора

Параметры спектрометра для ИСП-МС метода настраивают в соответствии с инструкцией изготовителя.

Прибор выдерживают во включенном состоянии не менее 30 мин для стабилизации плазмы и регулируют в соответствии с рабочими условиями.

Руководящие указания приведены в ISO 17294-1.

Для выбора подходящих изотопов (ISO 17294-1:2004, таблица 1) используют рекомендованный раствор для оптимизации или проверки чувствительности и стабильности системы. Проверку разрешающей способности и градуировки по массе осуществляют с периодичностью, рекомендованной изготовителем. Проводят оценочные определения атомных масс и соответствующих корректировок. Определяют время нарастания и падения сигнала, чтобы в дальнейшем избежать эффекта памяти.

Приемлемы режимы использования стандартных растворов или снятия спектра гелия (разделение по кинетической энергии).

Рекомендуется применение внутренних стандартов. Внутренний стандарт (раствор) добавляют к раствору для контроля мешающего влияния, к градуировочным растворам, к холостым градуировочным растворам и ко всем анализируемым растворам перед их анализом или в процессе анализа, используя двухканальный насос для ввода проб. Массовая концентрация элемента сравнения должна быть одинаковой во всех растворах.

А.6.2 Градуировка

Перед проведением градуировки для стабилизации плазмы в реакционной ячейке в течение 10 мин распыляют холостой раствор.

После первичной оценки настройки аналитической системы проводят градуировку прибора для свинца и кадмия, как минимум, по пяти точкам (например, используя холостой градуировочный раствор и четыре градуировочных раствора разной концентрации в линейной области). Градуировочный диапазон должен включать предполагаемые концентрации Pb и Cd в анализируемых пробах.

Рабочая область должна находиться выше нижнего предела количественного определения (LOQ), и чаще всего она находится в диапазоне от 0,2 до 200 мкг/л или в части этого диапазона.

При работе в ежедневном режиме для градуировки бывает достаточно использовать один холостой градуировочный раствор и один-два градуировочных раствора, но следует проверять правильность градуировки, используя для этого сертифицированный эталонный образец, стандартный образец или подходящий внутренний контрольный образец.

Более подробная информация приведена в ISO 17294-1:2004, 9.2.

Корреляционный коэффициент линейной регрессии r должен быть ≥ 0,998.

Если $r < 0{,}998$, градуировку следует повторить.

А.6.3 Определение свинца и кадмия

После проведения градуировки измеряют холостые растворы и раствор для контроля мешающего влияния с целью установить корректирующий коэффициент или проверить наличие мешающего влияния.

Проводят измерения анализируемых растворов. Если концентрация свинца и кадмия в экстрагированном растворе окажется выше верхней точки градуировочного графика, аликвоту экстрагированного раствора разбавляют раствором для испытаний (3.10) и водой (А.4.1), сохраняя такой же кислотный состав, что у градуировочных растворов, и снижая концентрацию определяемых элементов до рабочего диапазона.

Через небольшие интервалы (например, после анализа каждых 25 растворов или чаще, а также в начале и конце работы) на приборе для проверки проводят анализ по крайней мере одного сертифицированного эталонного образца, одного стандартного образца или подходящего внутреннего контрольного образца. При необходимости градуировку прибора проводят заново.

Пределом обнаружения (LOD) является минимальное значение измеряемого параметра, при котором измерительная система не находится в исходном состоянии с заданной вероятностью. LOD, также называемый чувствительностью определения, устанавливают на основе того, как определено понятие исходного состояния. Значение измеряемого параметра может отличаться от значения аналитического сигнала холостого опыта с доверительной вероятностью 99 %. LOD выражают как среднее значение аналитического сигнала холостого опыта b_{ave} плюс утроенное значение стандартного отклонения аналитического сигнала холостого опыта s_b по формуле

$$L_D = b_{ave} + 3s_b, \tag{A.1}$$

где L_D — предел обнаружения;

b_{ave} — среднее значение аналитического сигнала холостого опыта, определяемое по результатам измерения холостого раствора, включающего все соответствующие реактивы и материалы и прошедшего все процедуры испытания (экстрагирование, очистку, идентификацию и количественное определение);

s_b — стандартное отклонение аналитического сигнала холостого опыта.

Предпочтительно вычислять LOD на основе результатов измерения раствора холостого опыта b_{ave}. Если это невозможно, LOD вычисляют исходя из отношения сигнал/шум.

Предел количественного определения (LOQ) является пределом, выше которого возможно количественное определение измеряемого параметра. Его выражают как среднее значение аналитического сигнала холостого опыта плюс шестикратное значение стандартного отклонения аналитического сигнала холостого опыта. Кратность стандартного отклонения (фактор) зависит от принятого значения неопределенности измерений. Предел количественного определения L_Q вычисляют по формуле

$$L_Q = b_{ave} + Fs_b, \tag{A.2}$$

где b_{ave} — среднее значение аналитического сигнала холостого опыта;

s_b — стандартное отклонение аналитического сигнала холостого опыта.

Предпочтительно вычислять LOQ на основе результатов измерения раствора холостого опыта b_{ave}. Если это невозможно, LOQ вычисляют исходя из отношения сигнал/шум.

А.7 Обработка результатов

Массовые концентрации каждого элемента вычисляют с помощью программного обеспечения прибора. При обработке результатов измерения каждого элемента осуществляют поэтапно следующие перечисленные ниже действия.

a) Корректируют скорость счета, используя соответствующие уравнения.

b) Установленную поправку скорости счета для холостого градуировочного раствора и градуировочных растворов относят также к скорости счета для внутреннего стандарта (раствора элемента сравнения). Определяют наклон прямой и точку пересечения с ординатой.

c) Определяют массовые концентрации элементов в пробах по градуировочным графикам, учитывая скорости счета.

Согласно требованиям к контролю качества аналитических работ определение массовых концентраций с помощью программного обеспечения аппаратуры должно быть доступно для проверки, результаты которой должны быть задокументированы. В любом случае корректирующие поправки, вносимые программным обеспечением, должны быть известны.

А.8 Выражение результатов

В соответствии с принятой точностью измерения устанавливают число значащих цифр для выражения результатов, но не более трех значащих цифр.

A.9 Контроль качества

A.9.1 Предел обнаружения прибора L_{DI}

Предел обнаружения прибора — это наименьшая концентрация элемента, которая может быть определена с установленной статистической вероятностью с помощью чистого (не загрязненного) прибора и холостого градуировочного раствора.

A.9.2 Холостой градуировочный раствор

Результат измерения холостого градуировочного раствора должен находиться в пределах трехкратного предела обнаружения прибора.

A.9.3 Проверка градуировки и дрейфа показаний

Результаты измерений первичных и текущих растворов для проверки градуировки должны отличаться не более чем на 10 %.

A.9.4 Относительное содержание внутреннего стандарта

Содержания внутреннего стандарта в измеряемых растворах должны отличаться не более чем на 20 %.

A.9.5 Мешающее влияние

Нескорректированные мешающие влияния изотопов, молекул и двухзарядных ионов должны изменять измеряемый параметр не более чем на 5 % или трехкратное значение предела обнаружения прибора.

Значения коррекционного фактора должны отличаться не более чем на 20 %.

A.10 Прецизионность

Межлабораторные испытания, проведенные в 2014 году, в которых приняли участие европейские инстанции и официальные испытательные лаборатории, показали результаты, приведенные в таблице А.2. В качестве проб в межлабораторных испытаниях были использованы растворы уксусной кислоты с объемной концентрацией 4 % с добавлением элементов, указанных в таблице А.3.

Таблица А.2 — Прецизионность ИСП-МС метода определения свинца и кадмия в растворе уксусной кислоты с объемной концентрацией 4 %

Элемент	l	n	$\bar{x}$, мкг/л	σ_R, мкг/л	Воспроизводимость CV, %	σ_r, мкг/л	Повторяемость CV, %
Pb	30	114	9,58	0,99	10,32	0,20	2,13
Cd	29	111	4,89	0,24	4,89	0,09	1,77

В таблице использованы следующие обозначения:
l — число участвующих лабораторий;
n — число полученных результатов;
$\bar{x}$ — робастное среднее значение;
σ_R — воспроизводимость стандартного отклонения;
CV — коэффициент вариации;
σ_r — повторяемость стандартного отклонения.

Свинец и кадмий измерены в растворе уксусной кислоты с объемной концентрацией 4 %.
Все показатели прецизионности рассчитаны по робастным данным без исключения выпадающих значений (ISO 5725-5).

Таблица А.3 — Пробы, использованные в межлабораторных испытаниях

Матричный состав пробы	Добавленный (определяемый) элемент	Концентрация мкг/л*
Раствор уксусной кислоты для испытаний с объемной концентрацией кислоты 4 %	Pb	9,44
	Cd	4,89
	Ba	787
	Co	51,4
	Mn	401
	Ni	70,8
	As	13,0
	Al	727
* Робастное среднее значение результатов, полученных отдельными участниками.		

Приложение В
(справочное)

Анализ методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

В.1 Общие положения

В настоящем приложении приведено описание метода пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (пламенной ААС) для определения концентраций свинца и кадмия в экстрагированных растворах.

В.2 Сущность метода

Метод пламенной ААС состоит из следующих этапов:

1) введение измеряемого раствора в пламенный атомно-абсорбционный спектрометр;

2) измерение абсорбции;

3) количественное определение свинца и кадмия после градуировки с использованием градуировочных растворов.

Используемый аналитический метод, называемый также методом ограничивающих стандартов, заключается в том, что измеренная абсорбция или аналитический сигнал прибора от измеряемого раствора пробы находится на градуировочной прямой между двумя градуировочными растворами со смежными концентрациями в оптимальной рабочей области.

Градуировочная функция связывает аналитические сигналы спектрометра, характеризующие абсорбцию или другие параметры, с концентрацией свинца или кадмия, которая отражается в показаниях прибора.

В.3 Реактивы

Все реактивы должны иметь степень чистоты не ниже «чистый для анализа» (ч. д. а).

В.3.1 Основной раствор свинца

Готовят раствор, содержащий (1000 ± 1) мг свинца на 1 л.

Альтернативно может быть использован имеющийся в продаже стандартный раствор свинца для ААС.

В.3.2 Основной раствор кадмия

Готовят раствор, содержащий (1000 ± 1) мг кадмия на 1 л.

Альтернативно может быть использован имеющийся в продаже стандартный раствор кадмия для ААС.

В.3.3 Стандартный раствор свинца

Готовят стандартный раствор, содержащий 100 мг (0,1 г) свинца на 1 л.

В.3.4 Стандартный раствор кадмия

Готовят стандартный раствор, содержащий 10 мг (0,01 г) кадмия на 1 л.

Стандартные растворы сохраняют качество в течение 4 недель при хранении в подходящих выдержанных, плотно закрытых емкостях (например, из полиэтилена). Новые емкости могут быть выдержаны путем заполнения их стандартным раствором и выдерживания в таком состоянии в течение 24 ч. Растворы, использованные для выдержки емкостей, выбрасывают.

Для приготовления стандартных растворов с требуемыми концентрациями следует пользоваться стеклянными пипетками с одной меткой или точными поршневыми пипетками (шприцами) вместимостью 1000 и 500 мкл и стеклянными мерными колбами соответствующей вместимости (от 500 до 2000 мл), разбавляя аликвоты исходных растворов раствором для испытаний.

Растворы хранят в подходящих выдержанных емкостях и обновляют каждые 4 недели.

В.4 Аппаратура

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный источником освещения (полый катод или безэлектродная разрядная лампа) специфического назначения (для свинца или кадмия) и системой инструментальной коррекции фона, имеющий щель (приблизительно 100 мм) или форсунку для распыления раствора. Прибор может быть также оснащен системой цифрового считывания концентраций. При работе на приборе используют пламя воздух/ацетилен (этин) и руководствуются рекомендациями от изготовителя прибора.

При соблюдении всех условий характеристическая концентрация (соответствующая показателю поглощения 0,0044) должна составлять приблизительно (±20 %) 0,2 мг/л для Pb при длине волны 217 нм.

При необходимости для подтверждения присутствия свинца может быть использована длина волны 283,3 нм.

Характеристическая концентрация для Cd составляет приблизительно (±20 %) 0,02 мг/л при длине волны 228,8 нм.

B.5 Проведение испытания

B.5.1 Градуировка

Атомно-абсорбционный спектрометр готовят к работе в соответствии с инструкцией от изготовителя, используя для определения свинца длину волны 217 нм, а для определения кадмия — 228,8 нм и соответствующую коррекцию фоновой абсорбции.

Для аналитического подтверждения наличия свинца может быть использована длина волны 283,3 нм.

Распыляют градуировочный раствор с нулевой концентрацией определяемого элемента и устанавливают нулевое показание. Последовательно распыляют градуировочные растворы, приготовленные разбавлением стандартного раствора раствором для испытания (3.10), и строят градуировочный график в линейной области.

Рекомендованная область концентраций для свинца составляет от 0,2 до 5 мг/л, для кадмия — от 0,05 до 0,5 мг/л.

B.5.2 Определение свинца и кадмия

Прибор настраивают, как описано выше. Распыляют воду (5.1.1), а затем раствор уксусной кислоты с объемной концентрацией кислоты 4 % и убеждаются, что абсорбция равна нулю. Распыляют экстрагированные растворы (3.7), перемешивая их раствором для испытания (3.10), и записывают значения абсорбции экстрагированных растворов.

B.6 Обработка результатов

Концентрацию свинца или кадмия в экстрагированном растворе ρ_0, мг/л, вычисляют по формуле

$$\rho_0 = \frac{(A - A_1)}{(A_2 - A_1)} \cdot (\rho_2 - \rho_1) + \rho_1, \qquad (B.1)$$

где A — абсорбция свинца или кадмия в экстрагированном растворе;

A_1 — абсорбция свинца или кадмия в ограничивающем стандартном растворе с меньшей концентрацией;

A_2 — абсорбция свинца или кадмия в ограничивающем стандартном растворе с большей концентрацией;

ρ_1 — концентрация свинца или кадмия в ограничивающем стандартном растворе с меньшей концентрацией, мг/л;

ρ_2 — концентрация свинца или кадмия в ограничивающем стандартном растворе с большей концентрацией, мг/л.

Приложение С
(справочное)

Анализ методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

С.1 Общие положения

В настоящем приложении приведено описание метода оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) для определения свинца и кадмия в экстрагированных растворах.

С.2 Сущность метода

Определение свинца и кадмия методом ИСП-ОЭС состоит из следующих этапов:

1) введение измеряемого раствора в высокочастотную плазму для разложения, атомизации и ионизации элементов;

2) регистрация характеристического эмиссионного спектра ICP;

3) разложение спектра дифракционной решеткой спектрометра и контроль с помощью детектора интенсивности линий;

4) обработка сигналов от детектора системой обработки данных;

5) количественное определение свинца и кадмия после градуировки с использованием градуировочных растворов.

С.3 Мешающие влияния

С.3.1 Общие сведения

Неточность определения элементов обусловлена мешающими влияниями нескольких типов. Их также называют матричными эффектами.

Мешающие влияния могут быть классифицированы, как описано далее.

С.3.2 Мешающие влияния спектрального характера

Данный тип мешающих влияний вызван эмиссией посторонних элементов, присутствующих в матрице. Ошибки измерения аддитивны (суммируются). Обычно такие помехи завышают показания. При влиянии фона может наблюдаться также занижение показаний. Элементы, оказывающие наибольшее мешающее влияние спектрального характера при определении свинца и кадмия, приведены в таблице С.1.

Таблица С.1 — Рекомендуемые для измерений длины волн и мешающие элементы при определении Pb и Cd методом ИСП-ОЭС

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Мешающий элемент
Pb	220,353	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	Cr, Fe
Cd	214,441	As, Cr, Fe, Sc, Sb
	226,502	As, Co, Fe, Ni
	228,802	As, Co, Sc

Вследствие отличий различных моделей, пригодных для анализа приборов, невозможно дать подробных инструкций по работе с ними. Вместе с тем персонал должен обращаться к инструкциям от изготовителя конкретного прибора.

Если форма пика спектра отличается от формы пика спектра, полученного при измерении раствора, содержащего только измеряемый элемент, причиной может быть наложение линий. Изменения фона наилучшим образом идентифицируются наложением спектров раствора холостого опыта, стандартных и анализируемых растворов. Спектральные помехи могут быть также обнаружены при сравнении результатов измерений элемента по разным спектральным линиям.

С.3.3 Мешающие влияния неспектрального характера

С.3.3.1 Физические помехи

Общепризнано наличие влияния распыления и прочих процессов транспортирования раствора от контейнера с пробой до плазмы.

Такие влияния обусловлены изменениями вязкости, плотности и/или поверхностного натяжения растворов и могут привести к значительным ошибкам, особенно при анализе проб, содержащих хорошо растворимые твердые вещества и/или кислоты. Помехи подобного типа могут быть уменьшены приведением в соответствие матричного

состава (если концентрация определяемого элемента достаточно высока, предпочтительным способом является разбавление раствора), применением внутреннего стандарта (при условии отсутствия помех при его возбуждении) и/или методом добавки стандарта.

С.3.3.2 Помехи при возбуждении

В зависимости от соотношения комнатной температуры и температуры плазмы изменение температуры плазмы, связанное с введением в нее раствора пробы, может привести к увеличению или ослаблению сигнала. Кроме того, элементы, легко отдающие электроны, могут изменить плотность электронов в плазме, что может повлиять на соотношение характеров перемещения атомов и ионов. Такое влияние присуще щелочным металлам (Li, K, Na), особенно при аксиальном обзоре. Подобного рода помехи могут быть снижены путем поддержания температуры в помещении, где работает прибор, равной (22 ± 2) °С.

С.3.3.3 Помехи химической природы

Такие помехи связаны с образованием молекулярных соединений, изменением степени окисления и эффектом упаривания растворов. Помехи химической природы крайне редкие, однако их наличие приводит к значительным ошибкам.

С.3.3.4 Обнаружение мешающего влияния неспектрального характера

Чтобы обнаружить помехи неспектрального характера, необходимо провести эксперименты по восстановлению.

1) Разбавление

Если концентрация определяемого элемента достаточно высока (после разбавления превышает предел обнаружения прибора, как минимум, в 10 раз), результаты анализа разбавленных растворов должны отличаться от результатов анализа неразбавленных растворов в пределах ±10 % (или в пределах приемлемого контрольного отклонения, установленного для конкретной матрицы).

2) Добавление стандарта (метод «введено-найдено»)

Результат анализа после добавления стандарта до уровня, как минимум, в 10 раз превышающего предел обнаружения прибора (но не более чем в 100 раз), должен находиться в диапазоне от 80 % до 120 % результата анализа исходного раствора или в пределах установленного для данной матрицы контрольного отклонения. Если данное требование не соблюдается, возможен матричный эффект.

Использование процедуры добавления стандарта обычно компенсирует мешающие влияния неспектрального характера.

С.3.3.5 Компенсация неспектральных помех путем использования внутренних стандартов

В некоторых случаях пригодным методом коррекции мешающего влияния является использование внутренних стандартов. Метод заключается в добавлении известного количества вещества или материала к пробе. После этого проводят анализ раствора и измеряют ответный сигнал для пробы и добавленного (внутреннего) стандарта. Результат измерения внутреннего стандарта затем используют для определения соотношения между сигналом для определяемого элемента и его концентрацией. Влияние на погрешность определения и тип погрешности зависят от конкретного применяемого подхода.

Обычно сначала проводят традиционную градуировку, определяющую зависимость аналитических сигналов для всех элементов от их концентраций. Каждый последующий анализ зависит от внутреннего стандарта, используемого для регулирования при изменениях чувствительности прибора, возможно, вызванных изменениями поглощения пробы или дрейфом отклика детектора. В связи с этим необходимо внимательно относиться к исключению факторов (таких как эффективность возбуждения), которые в разной степени влияют на внутренний стандарт и определяемый параметр (один или более), поскольку это может привести к систематической ошибке. За исключением случаев, когда отклики от внутреннего стандарта и определяемых элементов одинаковы (что крайне маловероятно), нелинейность откликов также может привести к ошибке. Это может остаться незамеченным, поскольку введение ряда добавок внутреннего стандарта осуществляют редко.

Как следствие, описанный подход к решению проблемы путем градуировки будет увеличивать случайную ошибку из-за случайных вариаций, связанных с использованием внутренних стандартов. Однако общая точность анализа может все же оказаться предпочтительней, поскольку последующий контроль, например, за дрейфом может улучшить общее стандартное отклонение.

С.4 Реактивы

Все реактивы должны иметь степень чистоты не ниже «чистый для анализа» (ч. д. а.).

При определении элементов на следовых и ультраследовых уровнях реактивы должны иметь надлежащую степень чистоты. Концентрация определяемых элементов или мешающих компонентов в реактивах и воде должна быть незначительной по сравнению с их наименьшей концентрацией в анализируемых растворах.

С.4.1 Вода

Вода, используемая при анализе для приготовления и разбавления растворов, должна соответствовать классу 1 в соответствии с ISO 3696.

С.4.2 Уксусная кислота

Используют уксусную кислоту (CH_3COOH), ледяную, ρ = 1,05 г/мл.

С.4.3 Раствор уксусной кислоты для испытаний с объемной концентрацией кислоты 4 %

40 мл уксусной кислоты (С.4.2), отобранной пипеткой с одной меткой (6.2.4), переносят в воду (С.4.1) и разбавляют водой до метки в мерной колбе (6.2.5) вместимостью 1000 мл. Раствор следует использовать свежеприготовленный. Может быть приготовлено большее количество раствора при пропорциональном увеличении количеств реактивов.

С.4.4 Основные растворы определяемых элементов (свинец, кадмий, внутренние стандарты)

Растворы, содержащие один или несколько элементов с определенной концентрацией, сопровождаемые свидетельством, где указаны методики их приготовления и использованная кислота. Пригодны растворы определяемых элементов концентрацией, например, 1000 мг/л. Считается, что такие растворы стабильны в течение более одного года, но рекомендуется ознакомиться с рекомендациями изготовителя, чтобы стабильность растворов была гарантирована.

С.4.5 Стандартные растворы свинца и кадмия концентрацией 100 мг/л

Пипеткой с одной меткой (6.2.4) отбирают 10 мл основных растворов Pb и Cd концентрацией 1000 мг/л и переносят вместе или отдельно в мерную колбу вместимостью 1000 мл (6.2.5). В каждую мерную колбу добавляют до метки раствор для испытаний (С.4.3). Раствор тщательно перемешивают и переносят в подходящую емкость для хранения.

Стандартные растворы не теряют качество в течение 4 недель при хранении в подходящих выдержанных, плотно закрытых емкостях (например, из полиэтилена). Новые емкости могут быть выдержаны путем заполнения их стандартным раствором и выдерживания в таком состоянии в течение 24 ч. Растворы, использованные для выдержки емкостей, выбрасывают.

С.4.6 Внутренний стандартный раствор

Выбор элементов для внутреннего стандартного раствора зависит от матричного состава пробы. Элемент внутреннего стандарта не должен присутствовать в растворе холостого опыта, в пробах и стандартных растворах или может присутствовать в незначимо малых количествах. Кроме того, элемент внутреннего стандарта и определяемый элемент должны вести себя одинаково в плазме.

Для указанных целей может подойти Y (иттрий).

Подходящие концентрации элемента внутреннего стандарта в пробах и градуировочных растворах находятся в диапазоне от 1 до 10 мг/л.

С.4.7 Градуировочные растворы свинца и кадмия

Градуировочные растворы, используемые для градуировки прибора, готовят из основных растворов или сертифицированного стандартного образца.

Градуировочные растворы, концентрации определяемого элемента в которых должны перекрывать требуемый рабочий диапазон концентраций, готовят путем разбавления стандартных растворов необходимым объемом раствора уксусной кислоты для испытаний (С.4.3), чтобы сделать состав градуировочных растворов равным составу анализируемых растворов и минимизировать матричный эффект. При необходимости, прежде чем доводить градуировочные растворы до заданного объема, в них добавляют раствор внутреннего стандарта в требуемом количестве.

С.4.8 Холостой градуировочный раствор

Холостой градуировочный раствор готовят так же, как другие градуировочные растворы, исключая добавление определяемого элемента. В холостой градуировочный раствор добавляют соответствующий объем раствора уксусной кислоты для испытания, чтобы сделать матричный состав холостого градуировочного раствора и раствора анализируемой пробы одинаковым. При необходимости, прежде чем доводить холостой градуировочный раствор до заданного объема, в него добавляют требуемое количество внутреннего стандартного раствора.

С.4.9 Раствор для проверки градуировки

Раствор для проверки градуировки является раствором с известной концентрацией определяемого элемента, находящейся в пределах градуировочного диапазона. Раствор готовят из стандартного раствора, не использованного при приготовлении градуировочных растворов. Раствор для проверки градуировки должен иметь такой же кислотный состав (матрицу), что градуировочные и анализируемые растворы.

С.5 Аппаратура

С.5.1 Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Аппаратура для анализа ИСП-ОЭС методом включает:

- систему введения пробы (насос, распылитель, распылительная камера);
- индуктивно связанную плазму (высокочастотный генератор, индуктор электронагревателя, факельный запал);
- эмиссионный спектрометр с коррекцией фона, управляемый компьютером с соответствующим программным обеспечением;

- устройство подачи газа аргона высокой степени чистоты (>99,99 %).

С.5.2 Вспомогательное оборудование

Стабильность растворов пробы и градуировочных растворов в значительной степени зависит от материала емкостей для их хранения. Материал выбирают в соответствии с конкретной целью. При определении свинца и кадмия в экстрагированных растворах допускается использовать контейнеры из HDPE или PTFE (пробирки и емкости для хранения). Непосредственно перед применением всю лабораторную посуду, используемую для приготовления основных и стандартных растворов, необходимо тщательно вымыть в теплом разбавленном растворе азотной кислоты (например, в растворе с массовой концентрацией 10 %), а затем несколько раз промыть водой (С.4.1).

Допущение применения поршневых пипеток (шприцев) позволит готовить меньшие объемы градуировочных растворов. Допускается также использовать устройства для разбавления растворов.

С.6 Проведение испытания

С.6.1 Настройка прибора

Настройку эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации от изготовителя.

Регулируют параметры прибора, установленные в инструкции от изготовителя. Перед началом анализа дают прибору время для достижения термической стабилизации.

Инициируют соответствующую программу компьютера.

С.6.2 Градуировка прибора и определение Pb и Cd

Прибор градуируют, руководствуясь рекомендациями изготовителя, используя для этого стандартные растворы свинца и кадмия (С.4.7), и строят градуировочный график.

При первой градуировке измерительного прибора градуировочный график строят, как минимум, по пяти точкам (например, по холостому градуировочному раствору и четырем градуировочным растворам с разными концентрациями определяемого элемента) в линейной области. Градуировочный график должен охватывать концентрации Pb и Cd в анализируемых экстрагированных растворах.

Рабочая область должна находиться выше нижнего предела количественного определения (LOQ). Рекомендуемые области находятся в диапазоне от 0,05 до 20,0 мг/л для Pb и от 0,005 до 2,0 мг/л для Cd.

Корреляционный коэффициент линейной регрессии r должен быть ≥0,998.

При работе в ежедневном режиме для градуировки бывает достаточно использовать один холостой градуировочный раствор и два градуировочных раствора (с наибольшей и наименьшей концентрацией определяемого элемента). При работе с двумя градуировочными растворами контроль градуировки следует проводить с помощью раствора для проверки градуировки (С.4.9), анализируя его, как пробу. Отклонение измеренной концентрации этого раствора от его действительной концентрации должно составлять не более ±5 % (или установленного контрольного предельного значения, в зависимости от того, какое значение меньше). Если отклонение превышает указанное значение, корректирование результата следует осуществлять в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора.

Массовые концентрации каждого элемента определяют с помощью программного обеспечения прибора. При этом для каждого элемента осуществляют следующие операции:

- по аналитическим сигналам, отображающим эмиссию холостого градуировочного раствора и других градуировочных растворов, строят градуировочный график;
- определяют массовую концентрацию элемента в анализируемом растворе по градуировочному графику и полученному аналитическому сигналу;
- корректируют результат, учитывая массовую концентрацию элемента в холостом градуировочном растворе, а также все разбавления, имевшие место при подготовке анализируемого раствора к измерению;
- измерение раствора для проверки градуировки (С.4.9) и холостого градуировочного раствора (С.4.8) проводят после каждых 25 измерений растворов проб.

В соответствии с требованиями к контролю качества аналитических работ определение массовых концентраций элементов с использованием программного обеспечения прибора следует периодически проверять и документировать результаты проверки. В любом случае должно быть понятно, какие корректировки введены с помощью программного обеспечения.

С.6.3 Выражение результатов

Результат определения указывают до такого числа значащих цифр, которое соответствует точности измерения, но не более чем до трех значащих цифр.

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 385	—	*
ISO 648	—	*
ISO 1042	—	*
ISO 3585	—	*
ISO 3696	—	*, 1)

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

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

Библиография

[1] ISO 4531 Vitreous and porcelain enamels — Release from enamelled articles in contact with food — Methods of test and limits (Стеклоэмали и фарфоровые эмали. Выделение ионов металлов из эмалированной посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. Методы испытаний и предельные количества)

[2] ISO 7086-2:2000 Glass hollowware in contact with food — Release of lead and cadmium — Part 2: Permissible limits (Посуда стеклянная глубокая, контактирующая с пищевыми продуктами. Выделение свинца и кадмия. Часть 2. Допустимые пределы)

[3] ISO 8288 Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods (Качество воды. Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы)

[4] ISO 11885 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Качество воды. Определение выбранных элементов методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой)

[5] ISO 17294-1:2004 Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines (Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 1. Общее руководство)

[6] European directive 69/493/EEC Council Directive 69/493/EEC of 15 December 1969 on the approximation of the laws of the Member States relating to crystal glass

[7] «Scoping study on the release of metals from crystalware (in support of the revision of Ceramic Directive 84/500/EEC)», Mercedes Ana Peltzer, Giorgia Beldi, Natalia Jakubowska and Catherine Simoneau. Luxembourg: Publications Office of the European Union 2015

[8] «Scoping investigations on the release of metals from the rim area of decorated articles (in support of the revision of Ceramic Directive 84/500/EEC)», Mercedes Ana Peltzer, Giorgia Beldi, Natalia Jakubowska and Catherine Simoneau. Luxembourg: Publications Office of the European Union 2015

[9] «Report of two Inter-laboratory comparisons from the European Reference Laboratory for Food Contact Materials — Elements from Food Contact Materials: ILC 03 2014 — Plastics and ILC 04 2014 — Ceramics», Giorgia Beldi, Mercedes Peltzer and Catherine Simoneau. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015

[10] «Study on the Release of Metals from Ceramics and Glass/Crystalware in Support of the Revision of Ceramic Directive 84/500/EEC — Part 1: Release of Metals from Ceramic Articles», Peltzer Mercedes, Beldi Giorgia, Jakubowska Natalia, Simoneau Catherine EUR 27179 EN, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015

[11] «Precision criteria of methods for the quantification of metals migrated from Food Contact Materials: Pre-validation data derived from ILCs on elements representative for plastics and ceramics», Giorgia Beldi, Natalia Jakubowska and Catherine Simoneau EUR 27827 EN, JRC100838, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016

[12] «Testing approaches for the release of metals from ceramic articles — In support of the revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC», Giorgia Beldi, Jakubowska Natalia, Mercedes Peltzer and Catherine Simoneau EUR 28363 EN, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016

[13] «Report on the inter-laboratory comparison exercise organised by the European Union Reference Laboratory for Food Contact Materials — Determination of elements in acetic acid solutions and in migration from ceramic and glass tableware», Jakubowska Natalia, Giorgia Beldi, Catherine Simoneau and Eddo Hoekstra EUR 28690 EN, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017

[14] «Towards suitable tests for the migration of metals from ceramic and crystal tableware: Work in support of the revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC», Catherine Simoneau, Giorgia Beldi, Jakubowska Natalia, Mercedes Peltzer EUR 28872 EN, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017

УДК 666.11.016.22:006.354 МКС 81.040.30
67.250
97.040.60 IDT

Ключевые слова: посуда стеклянная, выделение свинца, выделение кадмия, методы испытаний

Редактор *Е.Ю. Митрофанова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 04.06.2026. Подписано в печать 09.06.2026. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,74.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru