Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2007.03911)

МУ 08-47/216

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

БИООБЪЕКТЫ (ВОЛОСЫ, ТКАНИ). ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХРОМА

ТОМСК

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/216

Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/216 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

БИООБЪЕКТЫ (ВОЛОСЫ, ТКАНИ).

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХРОМА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Хром	От 0,005 до 5,0 включ.	8	15	40

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Хром	От 0,005 до 5,0 включ.	$0{,}22 \cdot \overline{X}$	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

3 Дата выдачи свидетельства **1 декабря** **2006 г**

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

« 1 » декабря 2006 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
« » 200__г

«СОГЛАСОВАНО»
Директор
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
« » 200__г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
« » 200__г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
" 1" декабря 2006 г.

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

ООО «СИБМЕДАНАЛИТ»

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ООО «Сибмеданалит»

_____ Чухнова Д.Л.

«_____» _____ 200 г

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

«_____» _____ 200 г.

МУ 08-47/216

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

БИООБЪЕКТЫ (ВОЛОСЫ, ТКАНИ).

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХРОМА

“СОГЛАСОВАНО”
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
“___” _____200___г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/216) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций хрома методом инверсионной вольтамперометрии на аналитическом вольтамперометрическом комплексе СТА ***с программным обеспечение DOS*** в пробах биообъектов (волосы, ткани) в диапазоне концентраций от 0.005 до 5,0 мг/кг включительно.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается разбавление (до пяти раз) подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема аликвоты анализируемой пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается взятие большего объема аликвоты анализируемой пробы или увеличение времени концентрирования на электроде при вольтамперометрических измерениях путем увеличения времени электронакопления.

Методика пригодна также для анализа ногтей на содержание указанных элементов.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9736-91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 19908-90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20478-75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия.

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28165-89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций хрома при анализе проб биообъектов (волосы, ткани и др. биообъекты) методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Хром	От 0,005 до 5,0 включ.	8	15	40

3.2 Значения показателей точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Количественный химический анализ проб биообъектов на содержание хрома основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого элемента на рабочей поверхности графитового электрода в виде комплекса хрома (III) с дифенилкарбазином, образовавшегося в объеме раствора в результате окислительно-восстановительной реакции методом с дальнейшим растворением осадка и регистрацией вольтамперограмм методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) на вольтамперометрическом комплексе СТА с программным обеспечение DOS. Катодный ток восстановления комплекса хрома прямо пропорционален содержанию хрома (VI) в растворе.

Массовые концентрации элемент в подготовленных к измерению растворах и, соответственно, в анализируемых пробах определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на способности определяемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности рабочего электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного

элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме максимальный ток (пик) элемента прямо пропорционален массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

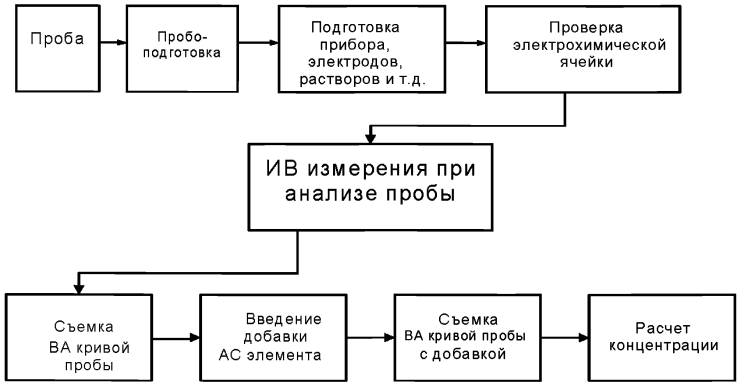


Рисунок 1. Общая схема анализа методом ИВ

Общая схема проведения подготовки проб биообъектов методом ИВ с указанием используемого индикаторного электрода и раствора фонового электролита представлены на рисунке 2.

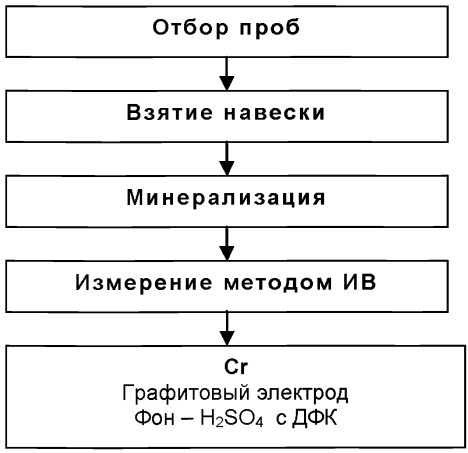


Рисунок 2. Основные этапы анализа проб биообъектов методом ИВ

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 К работе с полярографом или вольтамперометрическим анализатором, нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Прибор и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.009.

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

5.1.6 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

5.1.7 Соединения хрома ядовиты, поэтому хранят их в безопасном месте, при приготовлении аттестованных смесей ионов хрома соблюдают осторожность.

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производится лаборантом или химиком-аналитиком, владеющим техникой вольтамперометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха, ^{o}C 25 ± 10
- Атмосферное давление, мм.рт.ст 760 ± 30
- Относительная влажность воздуха, % не более 80
- Частота переменного тока, Гц 50 ± 5
- Напряжение питания в сети, В 220 ± 22

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Для анализа берут три параллельных пробы (одна из них резервная).

6.1 Волосы перед срезом промывают нейтральным шампунем и дважды прополаскивают кипяченой водой.

Для минимизации загрязнения образцов при отборе проб применяют ножницы с керамическим покрытием, с покрытием из нитрида титана или с

лезвиями из нержавеющей стали.

Волосы срезают чистыми руками при помощи ножниц у самого корня в 3 – 5 местах затылочной части головы ближе к шее прядками толщиной по 2 – 3 мм*). У длинных волос оставляют 3 – 5 см от корня, остальные отрезают. Срезанные волосы помещают в конверт. Конверт маркируют стрелкой по направлению от корней к кончикам волос, указывают ФИО, пол, возраст, место проживания, род профессиональной деятельности за последние 5 лет, естественный цвет волос (в случае химической завивки, окраски или обесцвечивания), какие лекарственные препараты, витамины, БАДы обследуемый принимает или принимал незадолго до отбора образца, дату отбора образца.

*) ***Примечание.*** Для определенных видов анализа волосы берут из подмышечных впадин, а для выявления гормональных заболеваний и гинекологической патологии — с лобка.

Пробы хранят в чистом, сухом, прохладном, хорошо проветриваемом помещении. Срок хранения не ограничен.

6.2 Ткани анализ проб тканей и др. биологических объектов проводят в день отбора. В противном случае пробы отобранных про замораживают.

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений используют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [1] в комплекте с IBM-совместимым компьютером ***с программным обеспечением DOS.***

Допускается использование другого оборудования и приборов, позволяющих воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:
  - ***индикаторный электрод*** - графитовый, на основе графита;
  - ***электрод сравнения -*** хлорсеребряный (ХСЭ) с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

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

7.1.4 Дозаторы пипеточные типа ДП-1-5-40; ДП-1-40-200; ДП-1-200-1000 или другого типа с дискретностью установки доз 1,0 – 2,0 мкл и погрешностью не более 5% отн.

7.1.5 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

7.1.6 Муфельная печь типа ПМ - 8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736.

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 ^{0}С до 600 ^{0}С с погрешностью $\pm$ 25 ^{0}С;

или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}С до 650 ^{0}С с погрешностью измерений $\pm$15 ^{0}С (изготовитель ООО “ИТМ”, г.Томск).

7.1.7 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 ^{0}С до 150 ^{0}С с погрешностью $\pm$ 20 ^{0}С.

7.1.8 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

7.1.9 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250 $\pm$ 1) атм. по ГОСТ 8625.

7.1.10 Аппарат для дистилляции воды по ГОСТ 28165 или [2].

7.1.11 Щипцы тигельные [3].

Допускается использование другого оборудования и приборов, позволяющих воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3 по ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3.

7.2.3 Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 (ИСО 1775)

7.2.4 Стаканчики: стеклянные или кварцевые стаканчики вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3;

7.2.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.6 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.7 Чаша кварцевая объемом 40 – 80 см^3 по ГОСТ 19908.

7.2.8 Сборник для отработанных растворов.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов хрома с относительной погрешностью не более 1 % при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 10,0 мг/см^3.

Например, Государственные стандартные образцы состава растворов ионов хрома:

- ГСО 7257 - раствор ионов хрома (VI) с концентрацией 1,0 мг/см^3;
- ГСО 8035-94,МСО 0011:1998 – раствор ионов хромам (VI) с концентрацией 1,0 мг/см^3 ;
- ГСО 8035 - 8037,МСО 0011:1998 – (набор) растворы ионов хрома.

7.3.2 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220

7.3.3 1,5-Дифенилкарбазид ($C_{13}H_{14}N_4O$) по [4] , чда.

7.3.4 Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478

7.3.5 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125, ос.ч или по ГОСТ 4461, х.ч.

7.3.6 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262, ос.ч или по ГОСТ 4204, х.ч.

7.3.7 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.8 Аммиак водный по ГОСТ 3760.

7.3.9 Натрий двууглекислый (сода пищевая) по ГОСТ 2156.

7.3.10 Вода бидистиллированная [5] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3,0 см^3 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 дм^3 дистиллированной воды).

7.3.11 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.12 Калий хлористый [6].

7.3.13 Ацетон по ГОСТ 2603 или [7]

7.3.14 Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%.

7.3.15 Бумага индикаторная универсальная pH (1 - 14).

7.3.16 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч. или х.ч.. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому элементу.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора (типа СТА и др.) или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и многократно бидистиллированной водой.

Новые кварцевые стаканчики, а также стаканчики после проведения измерений, протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по (0,1 - 0,2) $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре (300 – 350) °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре (500 - 600) °С в течение 10 - 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

8.3 Приготовление и хранение индикаторных электродов и электродов сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного графитового электрода (ГЭ)

ГЭ изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 - 5 мм. Перед работой электрод шлифуют на фильтре. После проведения анализа ГЭ хранят в сухом виде.

8.3.2 Подготовка хлоридсеребряного электрода сравнения (ХСЭ)

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором хлорида калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе хлорида калия для установления равновесного значения потен-

циала. Электрод перезаполняют новым раствором хлорида калия не реже одного раза в неделю.

После выполнения измерений ХСЭ хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 **Основной раствор** (ОР) ионов хрома (VI) концентрации 100 мг/дм^3

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см^3 = 1000 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов хрома и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

б) Приготовление ОР из реактивов по ГОСТ 4212 (при отсутствии ГСО):

На аналитических весах берут навеску соли хрома ($K_2Cr_2O_7$) массой 0,2828 г с точностью до 0,0002 г. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3 количественно переносят навеску добавляют примерно 300 см^3 бидистиллированной воды, растворяют навеску, тщательно перемешивая содержимое колбы, затем раствор в колбе доводят до меток бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данного раствора не превышает 2% отн. Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.4.2 Аттестованные смеси растворов хрома готовят согласно МИ 2334 [8], РМГ61-2003 [9] и РМГ76-2004 [10].

Аттестованные смеси серий АС-1 и АС-2 с содержанием по 10,0 и 1,0 мг/дм^3 хрома готовят соответствующим разбавлением основного раствора ионов хрома концентрации 100 мг/дм^3 в мерных колбах с добавлением соответствующих реагентов согласно таблице 2.

При повторном приготовлении растворы колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Т а б л и ц а 2 - Приготовление аттестованных смесей хрома

Концентрация **исходного** раствора для приготовления АС, мг/дм3	Отбираемый объем, см3	Объем мерной посуды, см3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм3	Код **полученного** раствора (АС)	Операции приготовления	Срок хранений, дней
100,0	5,0	50,0	10,0	АС-1	Доводят до метки бидистиллированной водой	30
10,0 (АС-1)	2,5	25,0	1,0	АС-2	Добавляют 1,5 $см^3$ серной кислоты концентрации 3 моль/$дм^3$ + 15 $см^3$ Дифенилкарбазида концентрации 0,0002 моль/$дм^3$, перемешивают и доводят до метки дифенилкарбазидом концентрации 0,0002 моль/$дм^3$,	2

8.4.3 Раствор серной кислоты концентрации 3 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 30 – 40 $см^3$ бидистиллированной воды, затем 16,6 $см^3$ раствора концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.5 Раствор дифенилкарбазида концентрации 0,0002 моль/$дм^3$

Навеску дифенилкарбазида массой (0,005 $\pm$ 0,0001) г переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ ацетона, 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 3 моль/дм3 и растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, затем доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.6 Раствор хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$

Навеску массой (7,46 ± 0,01) г хлорида калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, приливают 30 – 40 $см^3$ бидистиллированной воды, тщательно перемешивают и затем доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.7 Раствор надсернокислого аммония концентрации 0,1 %

Навеску массой (0,10 ± 0,01) г надсернокислого аммония ($(NH4)_2S_2O_8$) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 30 – 40 $см^3$ бидистиллированной воды, тщательно перемешивают и затем доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.8 Азотную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм3.

8.5 Подготовка проб

Волосы (0,3 - 0,5) г, разрезанные на фрагменты длиной (0,5 – 1,0) см, помещают в кварцевую чашу, промывают бидистиллированной водой. Затем заливают ацетоном ((20,0 – 40,0) $см^3$), выдерживают в течение 10 мин при постоянном помешивании, ацетон сливают. Далее волосы опять промывают бидистиллированной водой (3 раза меняя воду), переносят на обеззоленный фильтр и сушат при температуре 95 °С в течение 2 час в сушильном шкафу для определения сухого веса образца перед анализом. Высушенные волосы хранят в эксикаторе.

8.5.1 Подготовленные для анализа пробы анализируемого объекта массой 0,025 – 0,06 г (волосы) или 0,003 – 2,0 г (ткани), взятые с точностью до 0,0002 г, помещают в кварцевые стаканчики вместимостью 20 – 25 $см^3$, добавляют 2 – 4 $см^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ перекиси водорода концентрации 30 %. Стаканчики с пробами помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс”.

Повышают температуру до (120 – 130) °С, раствор упаривают до объема примерно 0,5 $см^3$. В каждый стаканчик добавляют по 2,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, по 1,0 $см^3$ пероксида водорода и снова упаривают (до объема ≈ 0,5 $см^3$). Эту обработку повторяют еще 3 - 5 раз, последний раз упаривая досуха.

Стаканчики с остатком помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», предварительно нагретую(ый) до (450 ± 15) ^{0}С и прокаливают в течение 10 мин. Если после первого прокаливания в осадке будут присутствовать несгоревшие частицы (иногда стаканчик черный), то осадок в каждом стаканчике снова обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода, как указано выше, а затем прокаливают в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» в течение 5 мин. Обработку пробы смесью азотной кислоты и пероксида водорода с последующим прокаливанием повторяют до полу-

чения золы белого, серого или рыжеватого цвета (без черных угольных включений).

Стаканчики с полученной золой охлаждают до комнатной температуры. В каждый стаканчик добавляют по 0,5 $см^3$ серной кислоты концентрации 3 моль/$дм^3$, 7 – 8 $см^3$ бидистиллированной воды и по 1,5 $см^3$ раствора надсернокислого аммония массовой концентрации 0,1 % и снова помещаю стаканчики на 20 мин в разогретый до температуры 170 °С комплекс Темос-Экспресс или муфельную печь. Затем стаканчики вынимают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют в каждый стаканчик с пробой бидистиллированной воды до прежнего объема (10 – 12 $см^3$) и по 0,2 $см^3$ раствора дифенилкабазида концентрации 0,0002 моль/$дм^3$. Выдерживают стаканчики 15 мин. Проба готова для выполнения измерений.

8.5.2 Подготовку «холостой» пробы при определении концентраций хрома проводят аналогично 8.5.1, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Измерения «холостой» пробы обязательно проводят при смене партии реактивов, замене посуды и т.д.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении ИВ измерений для определения массовых концентраций хрома выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры ИВ измерений;
- выполняют измерения в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или по приложениям;
- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС элемента.

Величина аналитического сигнала (пика) элемента пропорциональна массовой концентрации элемента.

Выполнение измерений с использованием КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением DOS)

Определение массовой концентрации ***хрома (VI)*** с использованием анализатора СТА на фоне серной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$ с добавлением 0,2 $см^3$ дифенилкарбазида концентрации 0,0002 мг/$дм^3$ с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор, устанавливают электроды по ***двухэлектродной*** схеме подключения:

Рабочий - графитовый электрод (катод) – в гнездо РЭ,

Сравнения - хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

Трубочки для подачи газа.

Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении массовой концентрации хрома

Для проведения измерений пробы при определении массовой концентрации хрома из команды «ВЫБОР» загружают файл «**CrBIO**» со следующими параметрами трассы:

Трасса «CrBIO»

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 - Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="5">Накопительная

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 60
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал - 0,0

I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1 : 0,0
0 2 : 0,0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>-0,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>60 с</td><td>0,350</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td><td></td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>5 с</td><td>0,350</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 30 мВ/с</td><td>-0,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель – 1. 10^{-10}
Производная - Вкл.
Инверсия - Вкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Cr
Потенциал 0,100
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

В чистые кварцевые стаканчики вместимостью 20 – 25 см^3 наливают ***раствор фонового электролита: 10 – 11 см^3 бидистиллированной воды, 0,5 см^3 раствора серной кислоты концентрации 3 моль/дм^3 и 0,2 см^3 раствора ДФК концентрации 0,0002 моль/дм^3).***

Стаканчики помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду "ФОН" (см. "Руководство пользователя" команда «Фон»).

Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководству пользователя»).

При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,1 мкА).

9.1.2 Проверка работы графитовых электродов по контрольной пробе хрома (VI)

Проверку работы графитовых электродов (ГЭ) проводят:

1) после приготовления нового графитового электрода;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

В проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,05 см^3 аттестованного раствора хрома (VI) концентрации 1,0 мг/дм^3 (АС-2).

Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием хрома 0,005 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководству пользователя»).

Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,00 [см^3]	
Объем минерализата	1,00 [см^3]	
Объем аликвоты	1,00 [см^3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см^3]	Концентрация АС [мг/дм^3]
Cr	0,05	1,0

Вносят в стаканчик с пробой добавку хрома (VI) объемом 0,05 $см^3$ концентрации **1 мг/$дм^3$** и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководству пользователя»).

В результате получают значения концентраций хрома (VI) для каждой ячейки, которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, графитовые электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку графитовых электродов следует повторить еще раз.

9.1.3 Выполнение измерений при определении массовой концентрации хрома (VI) в пробе биообъекта

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

Стаканчики с пробой, подготовленные по разделу 8.5 настоящей методики, помещают в ячейку анализатора СТА.

Запускают команду «ПРОБА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «ПУСК».

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

Запускают команду «ДОБАВКА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0.025 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	0,10 [$см^3$]	
Объем аликвоты	0,10 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
Cr	0,05	1,0

В каждую ячейку вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС хрома (VI) с такими же параметрами и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководству пользователя»).

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же.

В результате получают по 3 значения концентрации хрома (VI) в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

Обработка результатов измерений аналитических сигналов определяемых элемента, расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) проводится следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

10.1.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее арифметическое (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм раствора пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС элемента, получают значение I_2.

10.1.2 Вычисляют массовую концентрацию (мг/кг) определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{пр}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал} \cdot m}, \qquad (1)$$

где: X_i – содержание элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

C_{AC} – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

V_{AC} – объем добавки АС элемента, см^3;

I_1 – величина максимального катодного тока элемента, в анализируемой пробе, А или мм;

I_2 – величина максимального катодного тока элемента в пробе с добавкой АС, А или мм;

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{пр}$ – объем растворенной пробы, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты раствора пробы, взятой для ИВ измерения, $см^3$.

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 3.

Таблица 3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Критическая разность (для трех результатов параллельных определений), $CR_{(3)}$
Хром	От 0,005 до 5,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,26 \cdot \overline{X}$

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r \qquad (2)$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (3)$$

по формуле $r = 0.22 \cdot \overline{\tilde{O}}$, (4)

которая приведена в таблице 7.

При выполнении условия (2) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

10.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо использовать результат третьего резервного параллельного определения. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных определений равен или меньше Критической разности $CR_{(3)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение

результатов трех параллельных определений. Значения критической разности $CR_{(3)}$ для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Если размах (X_{max} – X_{min}) больше критической разности, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76-2004 [10], МИ 2335-2003 [11] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

11.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией представляют в следующих видах:

$\left(\overline{X} \pm \Delta\right)$, мг/кг , P=0,95,

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{Л}\right)$, мг/кг, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

± $\Delta_{Л}$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

± Δ - значение характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которое рассчитывается по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (5)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 1.

Примечание: Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

12.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76-2004, МИ 2335-2003 или по приложению А настоящего документа на методику.

12.3 Одной из форм контроля стабильности результатов анализа является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

12.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по РМГ 76-2004, МИ 2335-2003.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возглавляют на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

12.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности ре-

зультатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 7, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Хром	От 0,005 до 5,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{\tilde{O}}}$

13.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Приложение А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по РМГ 76-2004 [10], МИ 2334-2002 [8]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А.1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2| . \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 3.

Проверяют условие

$$r_K \le r \quad . \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время. или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_{\text{ЛК}} = \left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right|. \qquad \text{(А.3)}$$

Устанавливают или рассчитывают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{Л}} = 0{,}84 \cdot R, \qquad \text{(А.4)}$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 4,

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{\text{ЛК}} \le R_{\text{Л}}. \qquad \text{(А.5)}$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнения условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 образцами для контроля являются рабочие пробы и рабочие пробы с точно известной введенной добавкой АС элемента. Добавка вводится до стадии пробоподготовки.

А.4.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.3 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}^{/} - \overline{X} - C \right|, \text{ где} \qquad (А.6)$$

$\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 3.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

С - величина добавки.

Примечание. Величина добавки должна составлять около от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

А.4.4 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}^{/}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \qquad (А.7)$$

где $\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 13.2 настоящего документа.

А.4.5 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$Кк \leq Кд . \quad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы объектов с отсутствием данного элемента или малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Элемент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

$$K_K = \left| \overline{X} - C \right| . \quad (А.9)$$

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_П = 0{,}84 \cdot \Delta . \quad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_к \leq K . \quad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия

[2] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

[3] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия

[4] ТУ 6-09-07-1672-89 1,5-Дифенилкарбазид (1,5-дифенилкарбоногидразид) чистый для анализа. Технические условия

[5] ТУ 6-09-2502-77 Вода обессоленная. Технические условия

[6] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос. ч.. Технические условия

[7] ТУ 2633-001-55841212-2002 Ацетон ос. ч. Технические условия

[8] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[9] РМГ 61-2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки (взамен МИ 2336-2002)

[10] РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[11] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – с.н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. - д.х.н., с.н.с., зав. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент каф.физической и аналитической химии Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

Щукина Т.И. - н. с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ

gost.e-ecolog.ru