Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2004.01117

МУ 08-47/159

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

Косметические препараты. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути

взамен МУ 08-47/051

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/159

(взамен 08-47/051)

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/159 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

КОСМЕТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Ртуть	От 0,002 до 1,0 включ.	10	17	35

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Ртуть	От 0,002 до 1,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства 22 марта 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
"22" марта 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н.Рузаев
"___" _____2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____М.М.Чухланцева
"15" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
"28" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
"22" марта 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

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

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"_21_" _04_ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 22 " марта 2004 г.

МУ 08-47/159

(по реестру метрологической службы)

КОСМЕТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

взамен МУ 08-47/051
Методика количественного химического анализа проб косметических препаратов на содержание ртути методом инверсионной вольтамперометрии

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог аккредитованной метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
" 22 " марта 2004 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/159) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации ртути при анализе проб косметических препаратов (кремов, губной помады и т.п.) с содержанием железа не более 0,50 мг/кг методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

При содержании железа более 0,50 мг/кг требуется разбавление подготовленной к измерению пробы или маскировка железа (путем комплексообразования или др.) или его отделение от матрицы пробы.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации ртути, устраняются путем обработки пробы азотной кислотой и пероксидом водорода.

Диапазон содержаний определяемого элемента составляет от 0,002 до 1,0 мг/кг. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

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 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 (СТ СЭВ 810-77) Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520-78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8625-77 Манометр. 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 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие 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 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

ГОСТ 17237-93 Изделия парфюмерные жидкие. Общие технические условия.

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

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

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 28303-89 Изделия косметические. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.

ГОСТ 28767-90 Изделия декоративной косметики на жировой основе. Общие технические условия.

ГОСТ 28768-90 Изделия декоративной косметики порошкообразные и компактные. Общие технические условия.

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29188.0-91 Изделия парфюмерно-косметические. Правила приемки, отбор проб, методы органолептических испытаний.

ГОСТ 29189-91 Кремы косметические. Общие технические условия.

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 51579-2000 Изделия косметические жидкие. Общие технические условия.

ГОСТ Р 51578-2000 Изделия парфюмерные жидкие. Общие технические условия.

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 СУЩНОСТЬ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа раствора пробы после ее предварительной подготовки.

Предварительная подготовка проб косметических препаратов (кремов, губной помады и т.д.) для определения массовой концентрации ртути основана на переводе всех форм и соединений ртути в анализируемой пробе в раствор в виде ртути двухвалентной при действии азотной кислоты и перекиси водорода.

Метод ИВ-анализа основан на способности элементов, концентрированных на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента.

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном золотографитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ), в течение заданного времени электролиза 2 - 10 мин. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика на вольтамперной (ВА) кривой проводится при линейно-меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора. Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути равен (0,60 ± 0,05) В. Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

Массовая концентрация ртути в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей ртути.

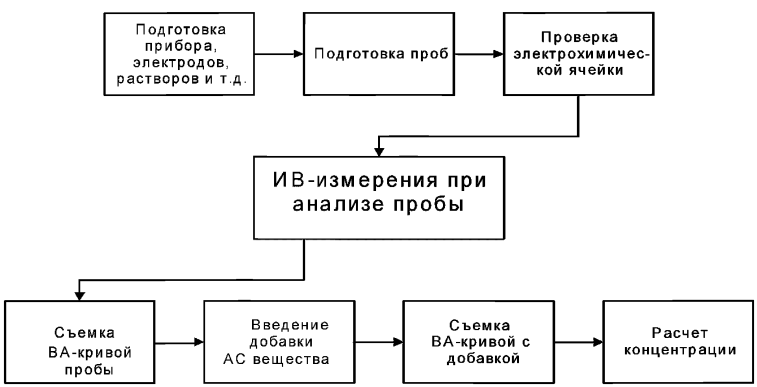


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций ртути в пробах косметических препаратов (кремов, губной помады и т.д.) методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых 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,%
Ртуть	От 0,002 до 1,0 включ.	10	17	35

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ 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.

5.2 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 (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление (760 ± 30) мм.рт.ст ;
- относительная влажность воздуха (65 ± 15) %;
- частота переменного тока (50 ± 5) Гц ;
- напряжение питания в сети (220 ± 10) В

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции (по ГОСТ 29189, ГОСТ 29188.0, ГОСТ 28768, ГОСТ 28767, ГОСТ 17237 и др.).

Для анализа используют две параллельных пробы и одну холостую или две параллельных и одну резервную пробы.

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

При проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [1];

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (приложение В).

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данном стандарте.

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:
  - * индикаторный электрод - золотографитовый на основе графита, пропитанного смесью парафина и полиэтилена;
  - * электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе калия или натрия хлорида концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
- приспособления для перемешивания раствора: магнитная мешалка или стеклянная трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (140 ± 1) атм. по ГОСТ 8625.

7.1.4 Мешалка магнитная типа ММ4 (Польша) (для варианта без инертного газа).

7.1.5 Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

7.1.6 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01 - 1,00 см^3 (10 – 1000 мкл) типа П1 или другого типа.

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа.

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

7.1.9 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [3].

7.1.10 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 ±25 ^{0}С ;

или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}С до 650 ^{0}С с погрешностью ±10 ^{0}С (изготовитель ООО “ИТМ” г.Томск).

7.1.11 Щипцы тигельные [4].

7.1.12 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3 по ГОСТ 29169 или ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная с притертыми пробками 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3; цилиндры вместимостью, 10,0; 50 см^3 и пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3.

7.2.3 Стаканчики из промышленного кварцевого стекла марок КИ, КВ, объемом 20 - 25 $см^3$.

7.2.4 Стаканчики из кварцевого стекла марок КУ-1, КУ-2, КУВИ, *Suprasil* объемом 20 - 25 $см^3$.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 21400.

7.2.6 Крышки-дефлегматоры для стаканчиков из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 - 35 мм высотой 20 – 25 мм.

7.2.7 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.8 Сборник (специальная емкость) для слива растворов ионов золота и ртути.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов ртути с погрешностью не более 1 % отн. 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, ГСО 3497 - 86 - раствор ртути концентрации 1,00 мг/$см^3$.

7.3.2 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520.

7.3.3 Стандартный образец состава раствора иона золота (ГСОРМ-14) ГСО 3398 концентрации 0,10 мг/$см^3$.

7.3.4 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461-77 хч.

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

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

7.3.9 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.10 Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

7.3.11 Калий хлористый [6].

7.3.12 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.13 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.14 Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий).

7.3.15 Бумага индикаторная универсальная.

7.3.16 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя или зеленая лента).

7.3.17 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ. Реактив по 7.3.2 применяется при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку полярографа или вольтамперометрического анализатора (СТА или др.), самописца и цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Подготовку вольтамперометрического анализатора СТА проводят ***по приложению В и Инструкции 1*** настоящего документа.

8.1.1 Устанавливают режим работы приборов:

При использовании серийных полярографов:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления ртути и золота (0,00 ± 0,05) В;
- скорость линейного изменения потенциала 40 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 1 - 15 мин (в зависимости от содержания элемента в пробе).

8.2 Подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 - 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С - 500 °С в течение 5 - 10 мин.

После анализа на содержание ***ртути*** кварцевые стаканчики промывают питьевой содой, бидистиллированной водой и прокаливают. Hg (2+) при прокаливании улетает полностью, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту перед каждым анализом.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм в растворе фонового электролита после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получают аналитические сигналы ртути в фоновом электролите менее 2 мм при максимально используемой чувствительности прибора.

8.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного золото-графитового электрода (ЗГЭ) для определения ***ртути***

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод (ГЭ) изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности (3 мм). Перед работой электрод шлифуют на фильтре. Нанесение пленки золота на торец ГЭ производится электролизом раствора ионов золота (III) (10.1) непосредственно при анализе.

8.3.2. Подготовка к работе электрода сравнения

В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод, заполненный раствором хлорида калия или натрия концентрации 1,0 моль/дм^3.

При первом заполнении электрод сравнения выдерживают не менее 12 ч для установления равновесного значения потенциала. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия или натрия.

8.3.3. Проверку работы индикаторного золото-графитового электрода и электрода сравнения проводят в соответствии с 9.1 настоящей методики.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основной раствор, содержащий 100,0 мг/дм^3 ртути

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

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ртути концентрации 1000,0 мг/дм^3 и 0,50 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО ионов металлов.

б) Приготовление из соли ртути

На аналитических весах берут навеску 0,1708 г ртути (II) азотнокислой 1-водной ($Hg(NO_3)_2*H_2O$) взятой с точностью до 0,0001 г, количественно переносят в мерную колбу 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор устойчив в течение 6 месяцев.

8.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 с содержанием по 10,0; 1,0; 0,5; 0,2 мг/дм^3 ртути готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) ртути

Элемент	Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора элемента
Hg	100,0	5,00	50,0	10,00	АС-1
	10,0	5,00	50,0	1,00	АС-2
	10,0	1,25	25,0	0,50	АС-3
	1,00	2,00	10,0	0,20	АС-4

АС-1 - устойчива в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней; АС-4 - в течение 5 дней.

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

Навеску хлорида калия массой (7,46 ± 0,01) г помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.4 Раствор хлорида натрия концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску хлорида натрия массой (5,843 ± 0,001) г помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5 Подготовка проб

8.5.1 Подготовку проб ***косметических препаратов*** (кремов, помады и т.п.) для анализа на определение концентрации ртути проводят следующим образом:

Навеску пробы анализируемого объекта массой 0,15 – 0,20 г помещают в кварцевый стаканчик, добавляют 5,0 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении (1 : 2), стаканчик накрывают крышкой-дефлегматором, в крышку наливают бидистиллированной воды, помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 70 ^0C – 90 ^0C на 10 - 15 мин. Воду в крышке меняют через 5 - 7 мин в течение всей химической обработки пробы.

После растворения пробы стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса, помещают в холодильник на 20 – 30 мин. После охлаждения с поверхности раствора удаляют замерзшую жирную часть пробы стеклянной палочкой.

Из раствора пробы отбирают 1,0 $см^3$ аликвоты и помещают в чистый стаканчик.

Стаканчик накрывают крышкой и помещают на плитку или комплекс пробоподготовки при температуре 110 °С – 120 °С. В стаканчик с отобранной аликвотой пробы добавляют 1,8 $см^3$ пероксида водорода порциями по 0,40 $см^3$ в течение 90 – 120 мин (воду в углублении крышки менять чаще).

После обработки пробы стаканчик снимают, крышку (ту её часть, что была опущена в стаканчик) ополаскивают 9 $см^3$ бидистиллированной воды, сливая воду в стаканчик с пробой. Добавляют 0,04 $см^3$ ионов золота (3+) (100,0 $мг/дм^3$).

Проба готова к измерению.

8.5.2 «Холостую» пробу (проверка на чистоту HNO_3, H_2O_2) проводят при каждой серии анализов и обязательно при смене партии реактивов.

Подготовку “холостой” пробы проводят аналогично по разделу 8.5.1 настоящей методики, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализов проб косметических препаратов (кремов, губной помады и т.п.) для определения массовой концентрации ртути методом ИВ выполняют следующие операции:

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 8.1.

9.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электрода на чистоту

9.1.1 В прокаленный в муфельной печи кварцевый стаканчик вместимостью 20 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 5,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,05 $см^3$ раствора концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота (100,0 мг/$дм^3$). Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электролитическую ячейку или датчик.

9.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения, устанавливают потенциал 0,85 В.

9.1.3 Устанавливают чувствительность прибора $1*10^{-8}$ А/мм и снимают полярограмму от 0,0 до 0,85 В без электролитического накопления. При большой величине остаточного тока (наклон кривой I-E более 45^0) электрод заново шлифуют или заменяют.

9.1.4 Включают газ или магнитную мешалку и проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 2 - 10 мин при перемешивании раствора.

9.1.5 По окончании электролиза отключают газ или мешалку и через 15 – 20 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 В до 0,85 В. Потенциал максимума анодного тока ртути равен (0,60 $\pm$ 0,05)В.

9.1.6 Останавливают потенциал при 0,85 В и проводят доращворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

9.1.7 Операции по 9.1.4 - 9.1.6 повторяют три раза.

9.1.8 При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути менее 2 мм стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае следует провести очистку электрода или стаканчика и повторить операции по 9.1.1 - 9.1.7.

9.2 Анализ пробы

9.2.1 Стаканчик с раствором пробы, приготовленный по 8.5.1 помещают в электролитическую ячейку.

9.2.2 Повторяют последовательно операции по 9.1.4 - 9.1.6.

9.2.3 Если высота анодного пика ртути (потенциал пика 0,60 В) будет превышать 200 мм, то или изменяют чувствительность прибора, или уменьшают время электролиза в соответствии с содержанием элемента в пробе (согласно таблице 3). Если высота анодного пика ртути будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электролиза.

9.2.4 Операции по 9.1.4 - 9.1.6 повторяют три раза.

9.2.5 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента.

9.2.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента в таком объеме, чтобы высота анодного пика элемента на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового раствора. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации, чувствительности прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб косметических препаратов

Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	0,002 – 0,40	0,40 – 1,0	1,0 – 2,0
Навеска, г	0,2 – 0,1	0,1 – 0,01	0,01
Время электролиза, мин	15	5	1
Чувствительность прибора, А/мм	1.10^{-8}	2.10^{-8}	4.10^{-8}
Концентрация АС для добавок, $мг/дм^3$	0,2 – 1,0	1,0	1,0
Рекомендуемый объем добавки, $см^3$	0,02 - 0,04	0,04 - 0,01	0,01 - 0,02

9.2.7 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС ртути по 9.1.4 - 9.1.6 три раза.

9.2.8 Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой АС.

9.2.9 Выливают содержимое стаканчика в специальные емкости для сбора растворов ионов золота и ртути.

9.2.10 Промывают стаканчик бидистиллированной водой, кварцевый стаканчик прокаливают.

9.2.11 Операции по 9.2.1 - 9.2.11 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 4.

Таблица 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность; время электронакопления; объем аликвоты)	Определяемый элемент	Высота пика элемента в пробе, мм, или ток, А	Добавка АС (Vд, $см^3$, Сдоб., $мг/дм^3$)	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

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.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемого элемента, расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) проводят 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 соответствующего элемента, получают значение I_2.

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

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

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 ртути в анализируемой пробе, А или мм;

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

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{пр}$ – объем раствора приготовленной 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 5.

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Ртуть	от 0,002 до 1,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

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

$$r = 0,28 \cdot \overline{X}. \qquad (4)$$

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 дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом

проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335–2003 [7] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.3 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

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 , Р=0,95

или

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

где: X – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

$\pm \Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

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

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 МИ 2335–2003 [7] 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 МИ 2335–2003.

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

12.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов 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 5, 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 6.

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

Таблица 6 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	от 0,002 до 1,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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 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

$$r_K = \left| X_1 - X_2 \right| . \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 4.

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 удвоенной массе, необходимой для проведения измерений. Отобранную массу 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 $\overline{X_2}$, мг/кг.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6,

$\overline{\overline{X}}$ – 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

$$R_{ЛК} \le R_Л. \qquad (А.5)$$

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 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$.

А.4.2 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ – 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 5.

$\overline{X}$ – 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 от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 $\Delta_л$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_д . \qquad (А.8)$$

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 анализируемых 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К \, . \qquad (А.11)$$

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 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

[2] ТУ 4215–001–20694097–98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия

[3] ТУ 25–1173.103–84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

[4] ТУ 64–1.973–76 Щипцы тигельные. Технические условия

[5] ТУ 25–1173.103–84 Вода бидистиллированная. Технические условия

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

В.1 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Для получения ГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.

Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Hg»

Трасса Hg

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 – Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Накопительная
1. Подготовка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Выкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда – 0 Задержка - 10 Задержка - 0 Заполнение - 0 Потенциал - 0,0 I рез = I 1 – I 2 График разв.
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	0 с Цикл мс 1: 0,000 0 2 : 0,000		Выкл.	Выкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	+0,850	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
5. Накопление	60 с	0,00	Выкл.	Выкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	0,00	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+0,850	Отключено			

Число циклов – 5 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Циклическая- Выкл. Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл. Фильтр – 15	Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФО-На Выкл.	
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Hg Потенциал +0,600 Зона [+/- мВ] 70		

Из команды «ВЫБОР» загружают команду «ФОН».

В.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути

В стаканчик наливают 8,0 – 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду «ПУСК» и снимают пять вольтамперограмм. Проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором 0,01 $см^3$ АС ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду «ПРОБА» (установите курсор на «ПУСК/СТОП», щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») и переходят в команду «ДОБАВКА».

Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески	0.00 [г]
Объем пробы	10,0 [$см^3$]
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,5

После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями элемента составляет <20%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

В.3 Измерения при анализе пробы на содержание ***ртути***

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

Пробы, подготовленные для измерения по 8.2 настоящей методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Не воспроизводимые вольтамперограммы исключают.

После измерения по пробе сигнала ртути выходят из меню ДЕЙСТВИЙ по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Например:

Масса навески		0,20 [г]
Объем пробы		0,00 [$см^3$]
Объем минерализата		5,00 [$см^3$]
Объем аликвоты		1,00 [$см^3$]
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,5

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ртути с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, сразу смотрят результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ.

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание ртути завершен. Окончательный результат смотрят в «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя» команда АРХИВ).

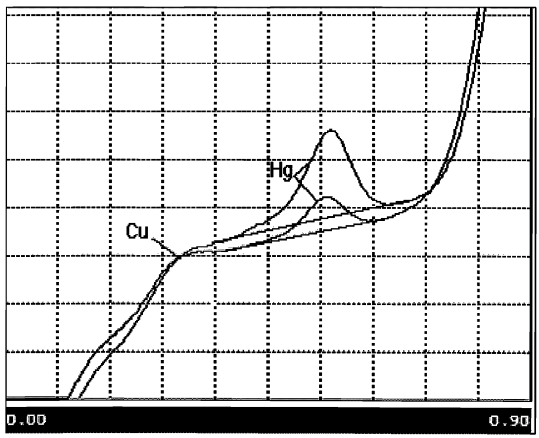


Рисунок 2. Вольтамперограмма ртути в пробе (1) и в пробе с добавкой стандартных растворов (2)

ИНСТРУКЦИЯ 1

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА СТА (с программным обеспечением Windows)

Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

Состав электрохимической ячейки:
- электроды: индикаторный электрод – графитовый;
  электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение ртути»**), в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

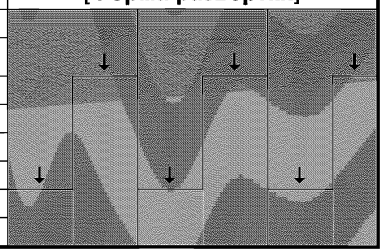
Трасса

Методика

Наименование [**Определение ртути**]

Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
	Подготовка раствора	0	0,000		-		Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		Y
Y	Обработка электрода	20	0,000	0,000	-		Y
Y	Очистка электрода	20	0,850		-		Y
Y	Накопление	60	0,000		-		Y
Y	Успокоение	5	0,000				
Y	Развертка	90 мВ/с	0,850				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	**[Ступенчатая]**	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**10** %			
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**100 раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **10**	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема **[2-х электродная]**	Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]	**[Автомат]**		**[Линия]**	**Сплайн**

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**Hg**	**0,600**	**50**	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Hg**	**28**		**35**

Сохраняют методику: в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления (например «Определение ртути в косметике»).

Измерение фона В стаканчики наливают по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по 0,04 $см^3$ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА, опускают электроды и запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»).

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков ртути высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

Измерение контрольной пробы (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа пробы»)

В стаканчики с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор является **контрольной пробой** с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

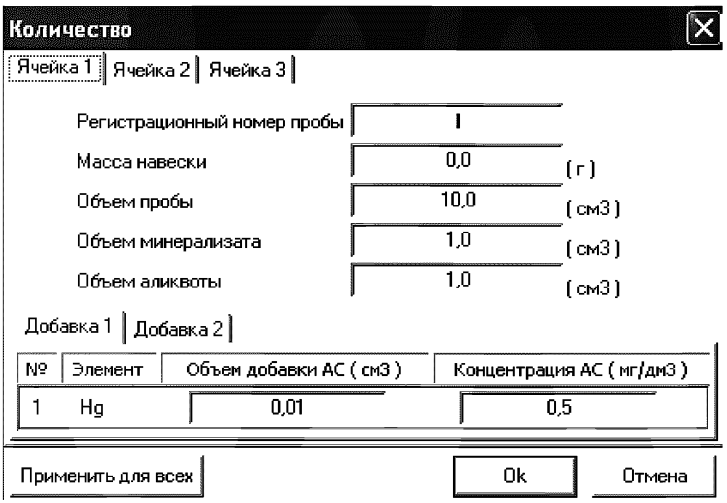
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

В окне «Результаты измерения сигналов» отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм.

Расчет массовой концентрации ртути в контрольной пробе

Заполняют таблицу «**Количество**» ., например:



Для перехода в таблицу «**Концентрация**» в главном окне на панели управления нажимают кнопку – **Окно просмотра результаты анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел «Вычисление концентрации»

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку графитовых электродов следует повторить еще раз.

Измерения при анализе реальной пробы на содержание ртути

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

Стаканчики с пробой **анализируемого объекта**, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы» методики количественного химического анализа помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС ртути в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 мг/дм^3.).

Запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента. В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций ртути для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в архиве.** (См. «Руководство пользователя», раздел 5 «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word по существующему шаблону отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.2). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.1).

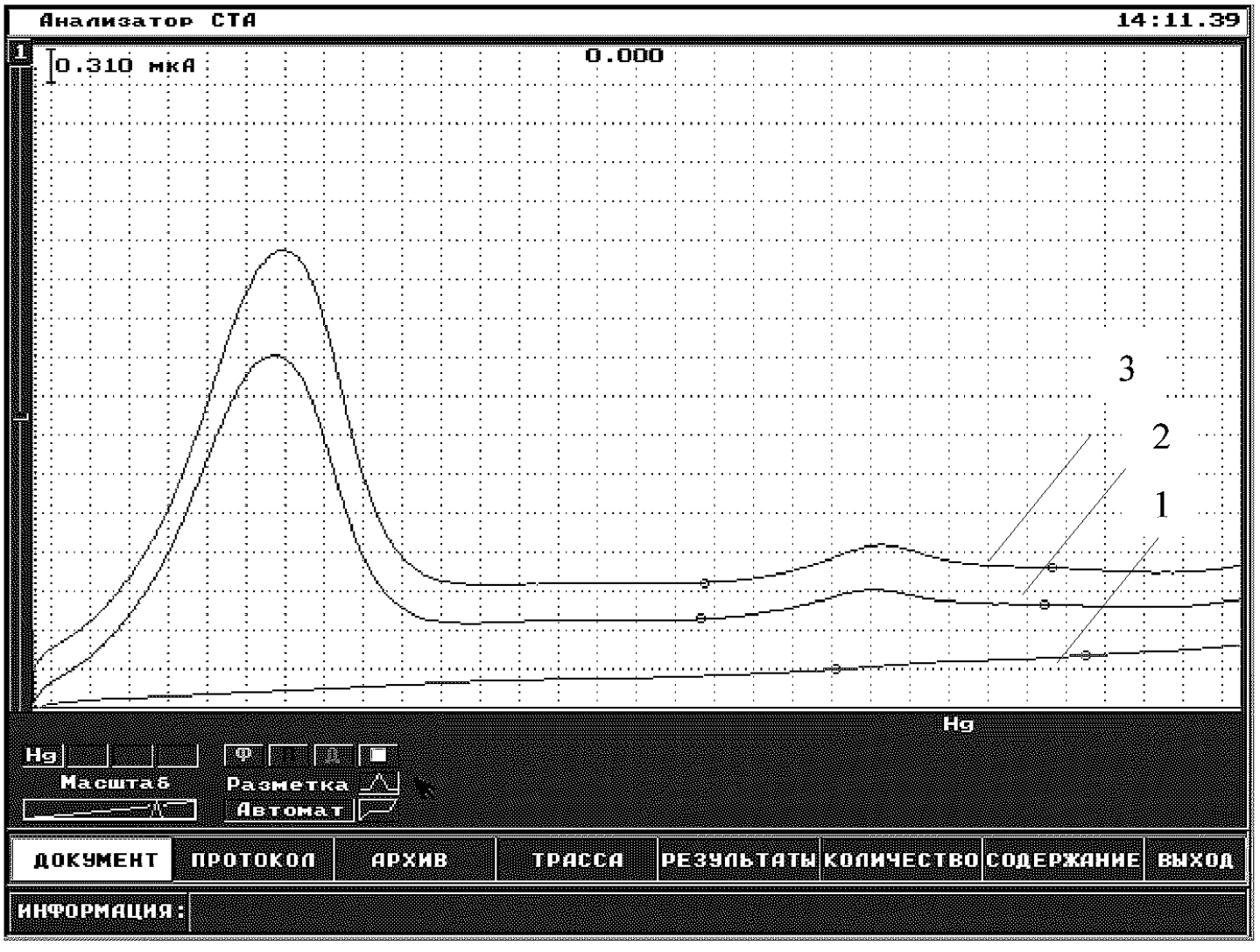


Рисунок 3. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Слепченко Г.Б. – с.н.с, к.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. – к.х.н., доцент каф.ФАХ ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, ***www.microlab.ru***

gost.e-ecolog.ru