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

ФР.1.31.2004.01112

МУ 08-47/151

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

КОСМЕТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ И СРЕДСТВА ДЕКОРАТИВНОЙ КОСМЕТИКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

*взамен **МУ 08-47/059***

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

№ 08-47/151

(взамен 08-47/059)

Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/151 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

КОСМЕТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ И СРЕДСТВА ДЕКОРАТИВНОЙ КОСМЕТИКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

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), $\sigma_r\left(\overset{n}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Цинк	От 2,0 до 200 включ.	8	11	22
Кадмий	От 0,2 до 5,0 включ.		10	22
Свинец	От 0,2 до 5,0 включ.		10	22
Медь	От 0,1 до 10,0 включ.		14	28

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*
Цинк	От 2,0 до 200 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,31 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,2 до 5,0 включ.		$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,2 до 5,0 включ.		$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 0,1 до 10,0 включ.		$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 29 марта 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"29" 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" 09 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"___" _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

"29" 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

"__" 04 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 29 " марта 2004 г.

МУ 08-47/151

(по реестру метрологической службы)

КОСМЕТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ И СРЕДСТВА ДЕКОРАТИВНОЙ КОСМЕТИКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

взамен МУ 08-47/059

Методика количественного химического анализа проб косметических препаратов и средств декоративной косметики на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"29" марта 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/151) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди при анализе проб косметических препаратов и средств декоративной косметики (тушь, помада, крем, тени и т.д.) и устанавливает порядок определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе пробоподготовки.

Методика применяется для определения цинка, кадмия, свинца и меди в диапазонах содержаний определяемых элементов, указанных в таблице 1. Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю или нижнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается взятие соответственно меньшей или большей аликвоты 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 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174-77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4456-75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Реактивы. Вода дистиллированная. Технические услови

ГОСТ 9293-74 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 газоплазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261-77 Реактивы. Кислота соляная особой чистоты. 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 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 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 28303-89 Изделия косметические. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 28767-90 Изделия декоративной косметики на жировой ос-

нове. Общие технические условия

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

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

ГОСТ 29189-91 Кремы косметические. Общие технические условия

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 51578-2000 Изделия парфюмерные жидкие. Общие технические условия

ГОСТ Р 51579-2000 Изделия косметические жидкие. Общие технические условия

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 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа водного раствора пробы после её предварительной пробоподготовки.

Методика включает в себя предварительную подготовку проб косметических препаратов и средств декоративной косметики путем "мокрой" минерализации.

Метод ИВ-анализа подготовленной пробы основан на способности элементов, осажденных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения на индикаторном электроде проходит при заданном отрицательном потенциале электролиза, равном минус 1,4 В, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от минус 1,2 В до 0,15 В относительно хлоридсеребряного или каломельного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) *Zn, Cd, Pb, Cu* в растворе фонового электролита соответственно равны: (минус 0,9 ± 0,1) В; (минус 0,6 ± 0,1) В; (минус 0,4 ± 0,1) В; (минус 0,05 ± 0,10) В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей (АС) определяемых элементов.

Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

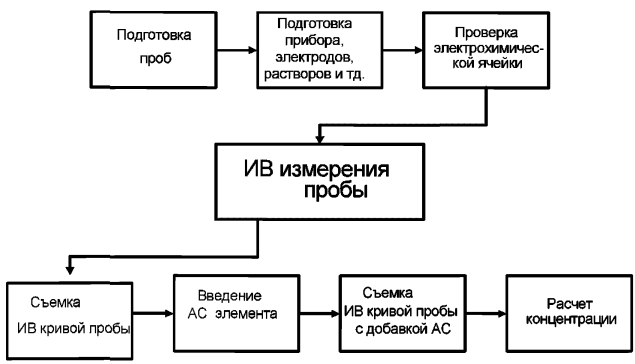


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в пробах косметических препаратов и средств декоративной косметики (тушь, помада, крем, тени 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,%
Цинк	От 2,0 до 200 включ.	8	11	22
Кадмий	От 0,2 до 5,0 включ.		10	22
Свинец	От 0,2 до 5,0 включ.		10	22
Медь	От 0,1 до 10,0 включ.		14	28

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 12.1.019.

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 Металлическую ртуть (не более 1 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

5.1.7 Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа).

5.1.8 Источник ультрафиолетового облучения должен находиться в вытяжном шкафу.

5.1.9 Запрещается работать без защитных очков или защитного экрана, не пропускающих ультрафиолетовое излучение.

5.2 Требования к квалификации исполнителя

К выполнению измерений и обработке результатов по данной методике допускают лиц, владеющих техникой ИВ метода анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

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 28303, ГОСТ 29189, ГОСТ 29188.0, ГОСТ 28767, ГОСТ 28768, ГОСТ Р 51578, ГОСТ Р 51579 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 выполнении измерений и 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 или анализатор вольтамперометрический утвержденного типа с трехэлектродным (двухэлектродным) датчиком (измерительный электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими и техническими характеристиками:

– предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм^3 - $2 \cdot 10^{-4}$;
– предел допускаемой относительной погрешности измерений, % - не более 20;
– предел СКО случайной составляющей погрешности измерений, % - не более 5.

Например, серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) в комплекте с двухкоординатным самописцем [1] и цифровым вольтметром типа Ф-203 [2];

или **комплекс аналитический вольтамперометрический СТА** [3] (***Инструкция 1***) в комплекте с IBM-совместимым компьютером (***Приложение Б***);

или другие анализаторы: СУЛЬФАТ -1М, АВА-1, ХАН в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 Электролитическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:
  - индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 - 15 мкм и рабочей поверхностью 0,03 - 0,2 см^3;
  - электрод сравнения - хлоридсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 см^3;
- приспособления для перемешивания раствора:

магнитная мешалка или стеклянная трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для перемешивания раствора или удаления кислорода (вариант с использованием серийного полярографа) или вибрирующие электроды.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 2405.

7.1.4 Мешалка магнитная типа ММ4 (Польша) (при использовании серийного полярографа).

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

7.1.6 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн.

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.8 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

7.1.9 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736;

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ± 25 °С;

или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью измерений ±15 °С (изготовитель ООО "ИТМ", г.Томск).

7.1.10 Ртутная кварцевая лампа среднего давления типа ДРТ-230 или ПРК-2М, или ПРК-2 (при использовании серийного полярографа).

7.1.11 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165 или [4].

7.1.12 Щипцы тигельные ЩТ [5].

7.1.13 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435 (при использовании серийного полярографа).

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227, ГОСТ 29288.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0 $см^3$ и 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$; колбы конические вместимостью 200 – 300 $см^3$.

7.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.6 Стеклянная трубочка диаметром 3 мм, длиной 10 мм для подвода газа к электрохимической ячейке (при использовании серийного полярографа).

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 ГСО состава растворов ионов металлов (элементов) с аттестованным значением массовой концентрации ионов 1,0 г/дм^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1% (при P=0,95).

Государственные стандартные образцы состава растворов ионов:

- цинка ГСО 7256-96, ГСО 7471-98; ГСО 7470-98 и др.;
- кадмия ГСО 7472-98, ГСО 6070-96 и др.;
- свинца ГСО 7252-96, ГСО 7012-96 и др.;
- меди ГСО 7255-96, ГСО 7098-96 и др.;

Допускается применение других ГСО ионов кадмия, свинца, цинка и меди с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных по ГОСТ 4212.

7.3.2 Цинк сернокислый по ГОСТ 4174.

7.3.3 Кадмий сернокислый 8/3-водный по ГОСТ 4456.

7.3.4 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.5 Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

7.3.6 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос.ч.

7.3.7 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос.ч или по ГОСТ 3118 х.ч.

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

7.3.9 Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

7.3.10 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.11 Вода бидистиллированная по [6] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3,0 см^3 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 дм^3 дистиллированной воды).

7.3.12 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.13 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч. или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 %. (при использовании серийного полярографа).

7.3.14 Калий хлористый [7].

7.3.15 Бумага индикаторная универсальная.

7.3.16 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

7.3.17 Бумага масштабно-координатная (при использовании серийного полярографа).

Все реактивы должны быть квалификации ОС.Ч или Х.Ч. Реактивы по 7.3.2 - 7.3.5 применяют при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора (СТА, АМВ, СВА-1БМ, СУЛЬФАТ-1-01, АВА-1 и др.) или полярографа, самописца и цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по приложению Б или Инструкции 1.

При использовании серийных полярографов устанавливают следующий режим работы прибора:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления элементов (потенциал электролиза): минус 1,4 В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: минус 1,2 В;
- конечное напряжение развертки: 0,15 В;
- скорость линейного изменения потенциала: 50 - 100 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы: $4 \cdot 10^{-9} \ldots 8 \cdot 10^{-7}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе);
- время электролиза: 20 - 180 с (в зависимости от диапазона определяемых концентраций).

8.2 Подготовка лабораторной посуды и электродов

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

Кварцевые стаканчики 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 °С -

350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре 500 °С – 600 °С в течение 10 - 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

8.2.2 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной 10 – 15 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2 – 3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием в бюкс со ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой. После проведения анализа электроды обмывают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

8.2.3 Приготовление и подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют 1,0 моль/$дм^3$ раствором хлорида калия, закрывают пробкой. Хранят электрод в растворе калия хлорида концентрации 1,0 моль/$дм^3$. Заполнение электродов производят не реже одного раза в две недели.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Основные растворы (ОР), содержащие 100,0 мг/$дм^3$ цинка, кадмия, свинца и меди

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

В мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вводят по 5,0 $см^3$ стандартного образца состава цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объем до метки 0,1 моль/$дм^3$ раствором соляной кислоты.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

б) Приготовление из солей металлов

На аналитических весах берут навески соответствующих солей, предварительно высушенных при 105 °С – 110 °С. В мерные колбы вместимостью 1000,0 $см^3$ количественно переносят навески солей соответствующих металлов, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды; растворяют навески солей металлов, доведя при этом кислотность до pH = 3 - 4; растворы в колбах доводят до меток бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2% отн.

Величины навесок реактивов приведены ниже:

Таблица 2 - Массы навесок реактивов для приготовления ОР

Реактив	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Добавляемое количество кислоты, $см^3$
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4398	---	0,5 H_2SO_4 *конц.*
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	0,2281	---	0,5 H_2SO_4 *конц.*
$Pb(NO_3)_2$	0,1600	Высушивают при 105 °С	1,0 HNO_3 *конц.*
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,3929	---	1,0 H_2SO_4 *конц.*

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.3.2 Аттестованные смеси АС-1 и АС-2 с содержанием по 10,0 $мг/дм^3$ и 1,0 $мг/дм^3$ каждого элемента готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ соляной кислотой концентрации 0,1 $моль/дм^3$ согласно таблице 3. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, $мг/дм^3$	Объем, отбираемый для приготовления АС, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленной АС, $мг/дм^3$	Код раствора	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100,0	5,00	50,0	10,00	АС-1	2,0
10,0	5,00	50,0	1,00	АС-2	2,5

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 - в течение 14 дней.

8.3.3 Приготовление раствора хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3

На аналитических весах берут навеску хлорида калия массой 7,46 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.3.4 Раствор муравьиной кислоты – фоновый раствор (при использовании анализаторов с УФ-облучением пробы) – готовят непосредственно в процессе проведения ИВ измерений.

Для этого в кварцевый стаканчик для ИВ измерений помещают 10,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,1 – 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

8.3.5 Раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 – фоновый раствор (при использовании анализаторов без УФ-облучения пробы)

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 помещают 2,0 см^3 соляной кислоты концентрации 5,0 моль/дм^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4 Подготовка проб

8.4.1 Подготовку анализируемых проб средств косметических препаратов и средств декоративной косметики для анализа на содержание цинка, кадмия, свинца и меди проводят следующим образом:

В кварцевые стаканчики объемом 15 - 20 см^3, предварительно проверенные на чистоту, помещают навески анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в таблице 4.

Таблица 4 - Рекомендуемые массы навесок и объемы аликвот для анализа

Анализируемый объект	Навеска пробы, г	Рекомендуемый объем аликвоты для анализа, см^3
Тушь различных цветов	0,1 - 0,2	0,1 - 0,5
Помада различных цветов, жирные тени, жирные румяна	0,1 - 0,5	0,2 - 0,5
Крем любого состава	0,5 - 1,0	1 – 5
Тени сухие, румяна сухие, сухая пудра	0,1 - 0,5	0,2 - 1,0

Смачивают навеску пробы 1 - 2 $см^3$ бидистиллированной воды. Стаканчики с пробой помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и при слабом нагреве (температура от 80 °С до 90 °С) выдерживают до полного растворения пробы, затем стаканчики с пробой остужают до комнатной температуры. Добавляют по 2 - 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты в каждый стаканчик и постепенно нагревают пробу в течение 1 - 2 ч на электроплитке, покрытой асбестовым полотенцем или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс», при температуре 130 ^{0}С – 180 ^{0}С до образования черного сухого осадка и прекращения выделения дымов, не допуская разбрызгивания.

Затем стаканчики с пробой остужают до комнатной температуры и смачивают осадок 2 - 3 каплями (0,05 - 0,1 $см^3$) концентрированной серной кислоты и выпаривают на плитке или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 150°С – 200°С до прекращения выделения дымов.

Стаканчики с пробой помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре (300 ± 25) ^{0}С и выдерживают в течение 15 мин, затем повышают температуру до 450^{0}С. При достижении температуры 450 ^{0}С пробу выдерживают еще 30 мин, после чего стаканчики вынимают и охлаждают до комнатной температуры.

В том случае, если зола имеет угольные включения, обработку концентрированной азотной кислотой повторяют с добавлением 0,2 $см^3$ раствора пероксида водорода концентрации 30% и повторяют обработку по схеме, описанной выше.

В том случае, если зола однородна, белого, серого, розового или красно-коричневого цвета, стаканчики охлаждают до комнатной температуры.

В охлажденные стаканчики с осадком вносят мерной пипеткой или дозатором по 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, осадок растворяют, затем упаривают на плитке или комплексе «Темос-Экспресс» при температуре 120 ^{0}С – 140 ^{0}С до влажных солей и добавляют по 10 $см^3$ бидистиллированной воды в каждый стаканчик.

Раствор должен быть прозрачным, если есть небольшой осадок, дают возможность ему осесть.

Из полученного минерализата ($V_{мин}$=10,0 $см^3$) для ИВ измерений отбирают аликвоту в соответствии с таблицей 4.

8.4.2 Подготовку холостой пробы проводят аналогично (8.4.1), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по приложению Б или Инструкции 1.

При проведении анализов проб косметических препаратов и средств декоративной косметики для определения массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди методом ИВ ***на примере серийного полярографа*** выполняют следующие операции по одному из выбранных вариантов:

9.1 Проверка стаканов, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

9.1.1 В подготовленный по 8.2.1 кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 $см^3$ с помощью пипетки или дозатора вносят 10 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Стаканчик с раствором помещают в электрохимическую ячейку или датчик.

9.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения, подготовленные по 8.2.2 - 8.2.3, устанавливают чувствительность прибора, равную $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм, время электролиза, равное 120 с.

9.1.3 Включают пропускание газа через испытуемый раствор и проводят процесс электролиза фонового раствора в течение 120 с при заданной чувствительности полярографа и перемешивании раствора.

9.1.4 По окончании электролиза отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,2 В до плюс 0,15 В.

9.1.5 Останавливают потенциал при плюс 0,15 В и проводят доращивание примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

9.1.6 Операции по 9.1.3 - 9.1.5 повторяют три раза.

9.1.7 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемых элементов высотой менее 2 мм, стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.1.1 - 9.1.6.

9.2 Анализ пробы

9.2.1 В стаканчик, подготовленный к проведению измерений по 9.1, мерной пипеткой или дозатором вносят аликвоту анализируемой пробы объемом, рекомендованным для данного вида объекта в 8.4.

9.2.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электрохимическую ячейку. Повторяют последовательно операции по 9.1.2 - 9.1.5.

9.2.3 Если высоты анодных пиков элемента превышают 200 мм, то

изменяют чувствительность прибора или уменьшают время электронакопления в соответствии с содержанием элемента в пробе. Если высоты анодных пиков элементов меньше 5 мм, то увеличивают чувствительность прибора или время накопления.

9.2.4 Операции по 9.1.3 - 9.1.5 повторяют три раза в выбранных по 9.2.3 условиях.

9.2.5 Измеряют линейкой высоты анодных пиков определяемых элементов.

9.2.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки аттестованных смесей элементов в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков соответствующих элементов на вольтамперной кривой увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавки вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового электролита и избежать учета разбавления анализируемой пробы.

9.2.7 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС цинка, кадмия, свинца и меди по 9.1.3 - 9.1.5 три раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

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

9.2.9 Выливают содержимое стаканчика.

9.2.10 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

9.2.11 Операции по 9.1.1 - 9.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

9.2.12 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограмм на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 5.

Таблица 5 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Определяемый элемент	Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность; время электролиза; объем аликвоты)	Высота пика элемента в пробе, мм, или ток, А	Добавка АС: Vд $см^3$, $С_{доб}$ $мг/дм^3$.	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 определяемых элементов, расчет массовых концентраций элементов в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

10.1.1 Для каждого 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 каждого определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

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

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 анодного тока элемента, в анализируемой пробе, А или мм;

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

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{мин}$ – объем минерализата, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты раствора пробы, взятой для ВА 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 6.

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Цинк	От 2,0 до 200 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,29 \cdot \overline{X}$
Кадмий	От 0,2 до 5,0 включ.		
Свинец	От 0,2 до 5,0 включ.		
Медь	От 0,1 до 10,0 включ.		
$\overline{X}$ - 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

$$r = 0,22 \cdot \overline{X}. \qquad (4)$$

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 арифметиче-

ское значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

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 [9] 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 , 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;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленное 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 [8] 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 6, 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 7.

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

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Цинк	От 2,0 до 200 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,2 до 5,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,2 до 5,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 0,1 до 10,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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 [9]);
- 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 6.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 7,

$\overline{\overline{X}}$ - 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

$$R_{ЛК} \le R_Л \quad . \qquad (А.5)$$

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 невыполнении 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 Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 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 6.

$\overline{X}$ - 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 Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}'}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}$$,где (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:

$$Кк \leq Кд .$$ (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 очень 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 – *X* и его аттестованным значением – *C*, с нормативом оперативного контроля точности – *K*.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л = 0,84 \cdot \Delta = 0,0084 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (А.10)$$

где значение δ, % приведено в таблице 1.

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

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА СТА

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

Б.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков

Б.1.1 Для этого из команды «Выбор» загружают файл «ОТМОС» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">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="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = I1 - I2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка раство-ра</td><td>120 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,00
0 2 : 0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Ско-рость 350 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="2">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание
ФОНа
0%</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

Б.1.2 В стаканчики, подготовленные по 8.2.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полу-

ченным раствором помещают в ячейку, опускают электроды (подготовленные по 8.2.2, 8.2.3) и запускают команду «ФОН», затем нажимают команду «ПУСК».

После появления в строке «ИНФОРМАЦИЯ» сообщения: «ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ» содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой.

Б.1.3 Еще раз повторяют операции по Б.1.2.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания цинка, кадмия, свинца и меди

Б.2.1 Для определения концентрации элементов из команды «ВЫБОР» загружают файл «ТМК» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td>1 - Вкл.</td><td>2 – Вкл.</td><td colspan="3">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="6">Ступенчатая
Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
Iрез = I1 - I2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>300 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2 : +0,100</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>10 – 180 с</td><td>-1,400</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>5 с</td><td>-1,200</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Ско-рость 90 мВ/с</td><td>0,150</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Zn Cd Pb Cu
Потенциал -0,900 -0,600 -0,400 -0,050
Зона [+/- мВ] 70 70 70 70</td></tr>
</table>

Б.2.2 В подготовленные по Б.1 кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят (8 - 10) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 – 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

Б.2.3 Стаканчики с полученным раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.2.4 Снимают 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.2.5 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

Б.2.6 После проведения измерений раствор фонового электролита из стаканчиков не выливают.

Б.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Б.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по Б.2, установив в трассе время накопления 30 с.

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В проверенные на чистоту (по Б.3.1) стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 $см^3$ аттестованных растворов:

кадмия, свинца концентрации 1,0 $мг/дм^3$;

цинка и меди концентрации 10,0 $мг/дм^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием по 0,02 $мг/дм^3$ кадмия, свинца и по 0,2 $мг/дм^3$ цинка, меди при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.3.3 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.3.4 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Б.3.5 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	1,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Zn	0,02	10,0
Cd	0,02	1,0
Pb	0,02	1,0
Cu	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора аттестованные смеси элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

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

В результате получают значения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди для каждой ячейки, которые можно просмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов повторяют еще раз.

Б.4 Анализ пробы на содержание цинка, кадмия, свинца и меди

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

Б.4.1 В проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита (по Б.2 приложения Б) вносят аликвоту анализируемой пробы, подготовленной по 8.4.1 настоящей методики.

Б.4.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе сохраняют время подготовки раствора 300 с. 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.

Перед выходом из команды «ПРОБА» в трассе изменяют время подготовки раствора на 0 с.

Б.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.4.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

Масса навески	0,50 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	0,20 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Zn	0,04	10,0
Cd	0,02	1,0
Pb	0,02	1,0
Cu	0,04	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавки АС элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б и согласно «Руководства пользователя».

В результате будет получено по 3 значения концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые просматривают в таблице «Содержание» и при необходимости заносят в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Б.4.5 После проведения измерений стаканчики и электроды отмывают по Б.1.

Б.5 Выполнение измерений пробы при раздельном определении массовых концентраций Zn и Cd, Pb, Cu

Если при съемке вольтамперограммы пробы окажется, что высота анодного пика *Zn* превышает высоты остальных элементов в 10 -15 и более раз, то проводят в первую очередь определение *Cd, Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Б.5.1 Определение Cd, Pb, Cu

Б.5.1.1 Для определения *Cd, Pb* и *Cu* готовят трассу со следующими параметрами:

Ячейки	1 – Вкл.	2 – Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Ступенчатая Шаг - 4 Амплитуда – 0 Задержка 1- 5 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 I рез = I1 - I 2 График разв.
1. Подготовка раствора	0 с	0,05	Вкл.	Выкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	20	0,05	Вкл.	Выкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	10 с Цикл мс 1: -1,200 200 2 : +0,100		Вкл.	Выкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20	0,100	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
5. Накопление	60-180	-1,150	Вкл.	Выкл.	Вкл.	
6. Успокоение	5 с	-0,850	Отключено			
7. Развертка	Скорость 90 мВ/с	0,150	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая – Выкл. Производная – Выкл. Реверс – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20				Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа 0%		
Диапазоны поиска пиков элементов:						
Элемент	Zn	Cd	Pb	Cu		
Потенциал	-0,900	-0,600	-0,400	-0,050		
Зона [+/- мВ]	70	70	70	70		

Запускают команду «ПУСК».

Б.5.1.2 Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как и при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б.

Б.5.1.3 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.5.1.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО».

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ***кадмия, свинца и меди*** согласно таблице «КОЛИЧЕСТВО» в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав команду «ПУСК».

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б и по «Руководству пользователя».

Б.5.1.5 В результате будет получено по 3 значения концентрации кадмия, свинца и меди в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и при необходимости заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.5.2 Определение концентрации Zn в той же пробе

Б.5.2.1 Готовят трассу со следующими параметрами

Ячейки	1 – Вкл.	2 – Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Ступенчатая Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1 - 5 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал - 0,0 I рез = I 1 – I 2 График разв.
1. Подготовка раствора	0 с	0,05	Вкл.	Выкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	20	0,05	Вкл.	Выкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	10 с Цикл мс 1: -1,200 200 2 : +0,100		Вкл.	Выкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20	0,100	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
5. Накопление	20 – 30	-1,400	Вкл.	Выкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	-1,200	Отключено			
7. Развертка	Скорость 90 мВ/с	0,150	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая – Выкл. Производная – Выкл. Реверс – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа 0%.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Zn Cd Pb Cu Потенциал -0,900 -0,600 -0,400 -0,050 Зона [+/- мВ] 70 70 70 70						

Запускают команду «ПУСК».

Б.5.2.2 Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как и при измерении пробы по Б.4.2.

Б.5.2.3 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.5.2.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО».

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ***цинка*** согласно таблице «КОЛИЧЕСТВО» в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав команду «ПУСК».

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2. приложения Б и согласно «Руководства пользователя».

Б.5.2.5 В результате получают по 3 значения концентрации цинка в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «Содержание» и при необходимости заносят в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Б.5.2.6 После измерения концентрации в пробах стаканчики и электроды обрабатывают по Б.1.

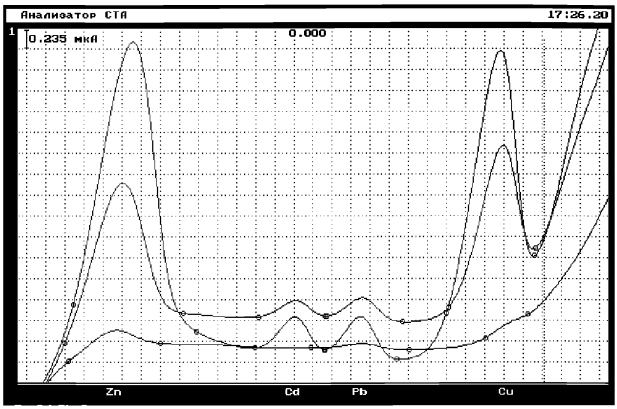


Рисунок 2. Вольтамперограммы цинка, кадмия, свинца и меди (одновременное определение) в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавками АС элементов (3)

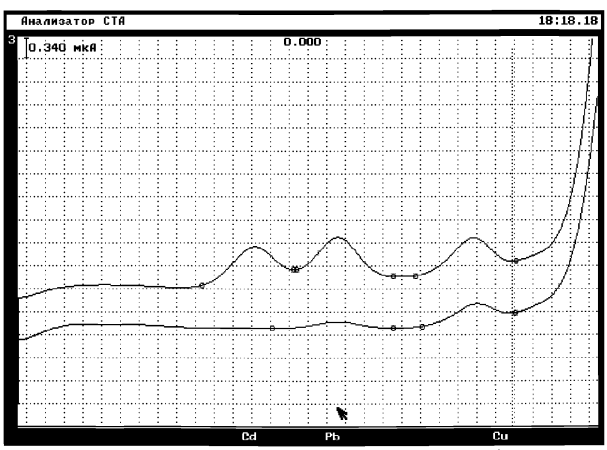


Рисунок 3. Вольтамперограммы кадмия, свинца и меди (при раздельном определении) в растворе пробы (1) и пробы с добавками АС элементов (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 25-74.24.021-86 Самописец ПДА-1. Технические условия

[2] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

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

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

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

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

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

[8] МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

ИНСТРУКЦИЯ 1

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

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

Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 $см^3$;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$ с сопротивлением не более 30 кОм.

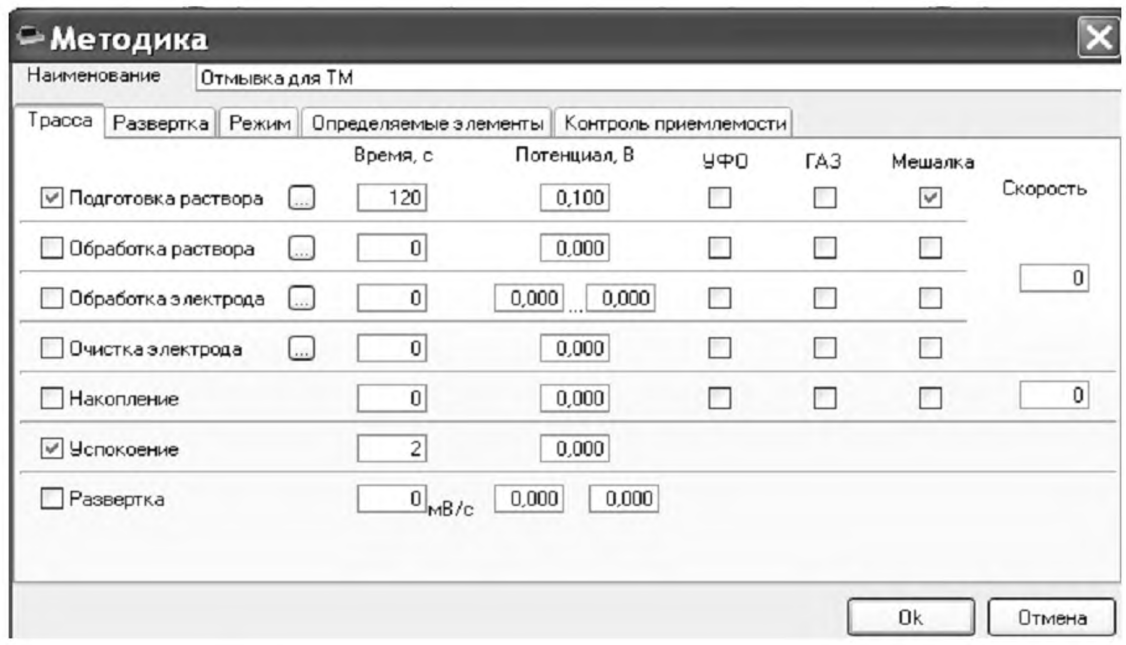
Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 $см^3$.

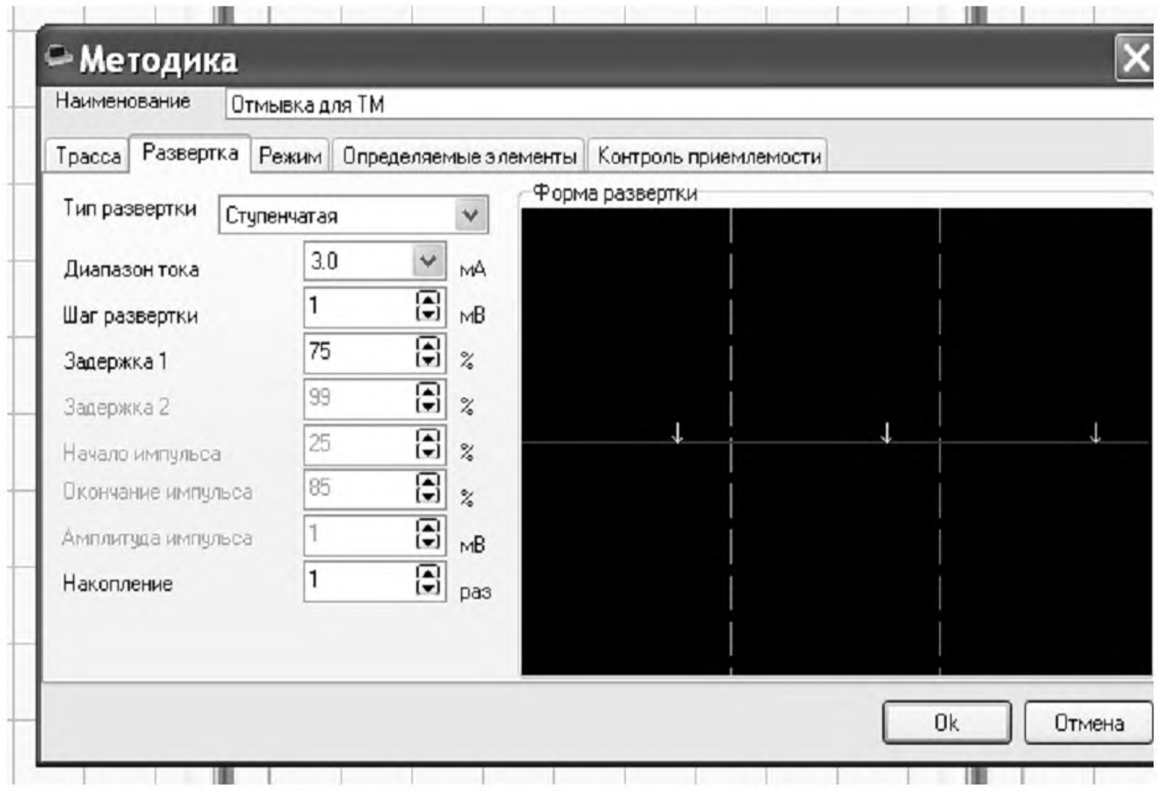
1.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.

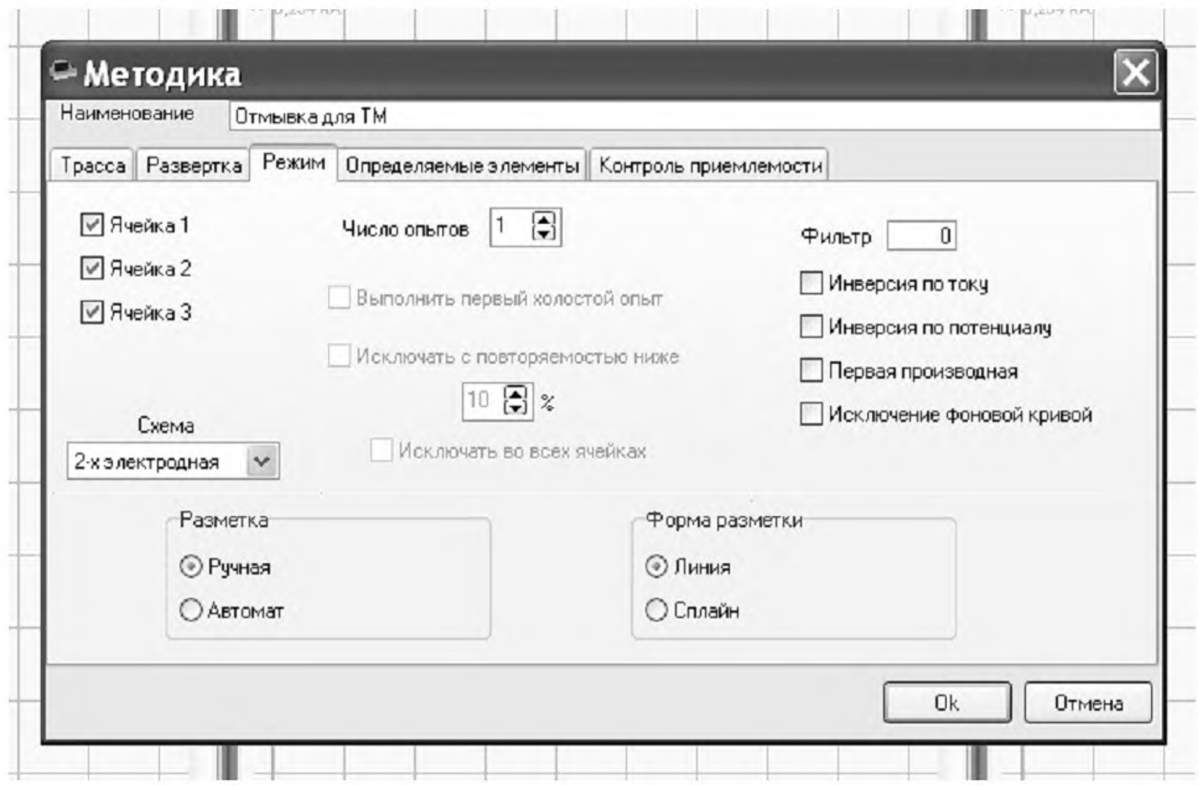
Для этого загружают файл созданной заранее методики **или** создают новую.

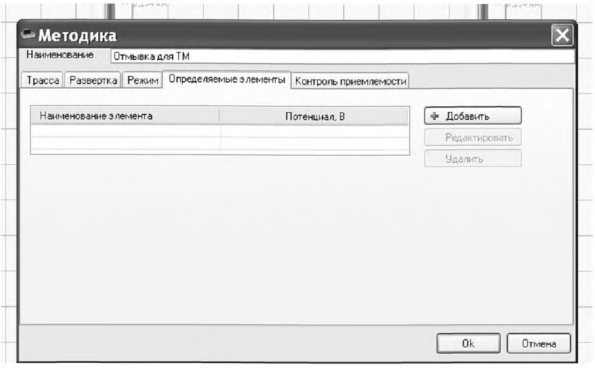
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ МЕТОДИКУ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ** (например, будет открыта методика **«Отмывка для ТМ»**).

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


Методика
Наименование
Отмывка для ТМ
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Время, с
Потенциал, В
УФО
ГАЗ
Мешалка
Скорость
Подготовка раствора
120
0,100
Обработка раствора
0
0,000
Обработка электрода
0
0,000
0,000
Очистка электрода
0
0,000
Накопление
0
0,000
0
Успокоение
2
0,000
Развертка
0
мВ/с
0,000
0,000
0
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Отмывка для ТМ
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Тип развертки
Ступенчатая
Диапазон тока
3.0
мА
Шаг развертки
1
мВ
Задержка 1
75
%
Задержка 2
99
%
Начало импульса
25
%
Окончание импульса
85
%
Амплитуда импульса
1
мВ
Накопление
1
раз
Форма развертки
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Отмывка для ТМ
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Ячейка 1
Ячейка 2
Ячейка 3
Число опытов
1
Фильтр
0
Выполнить первый холостой опыт
Инверсия по току
Исключать с повторяемостью ниже
Инверсия по потенциалу
10
%
Первая производная
Исключение фоновой кривой
Схема
2-х электродная
Исключать во всех ячейках
Разметка
Ручная
Автомат
Форма разметки
Линия
Сплайн
Ok
Отмена



Для сохранения текущей методики под новым именем выбирают в главном меню пункт **Методика / Сохранить методику** (См. «Руководство пользователя» раздел «Сохранение методики в виде нового файла»).

В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 12,0 – 14,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 – 0,07 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду **«Запуск опыта»**.

После завершения одного цикла содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой.

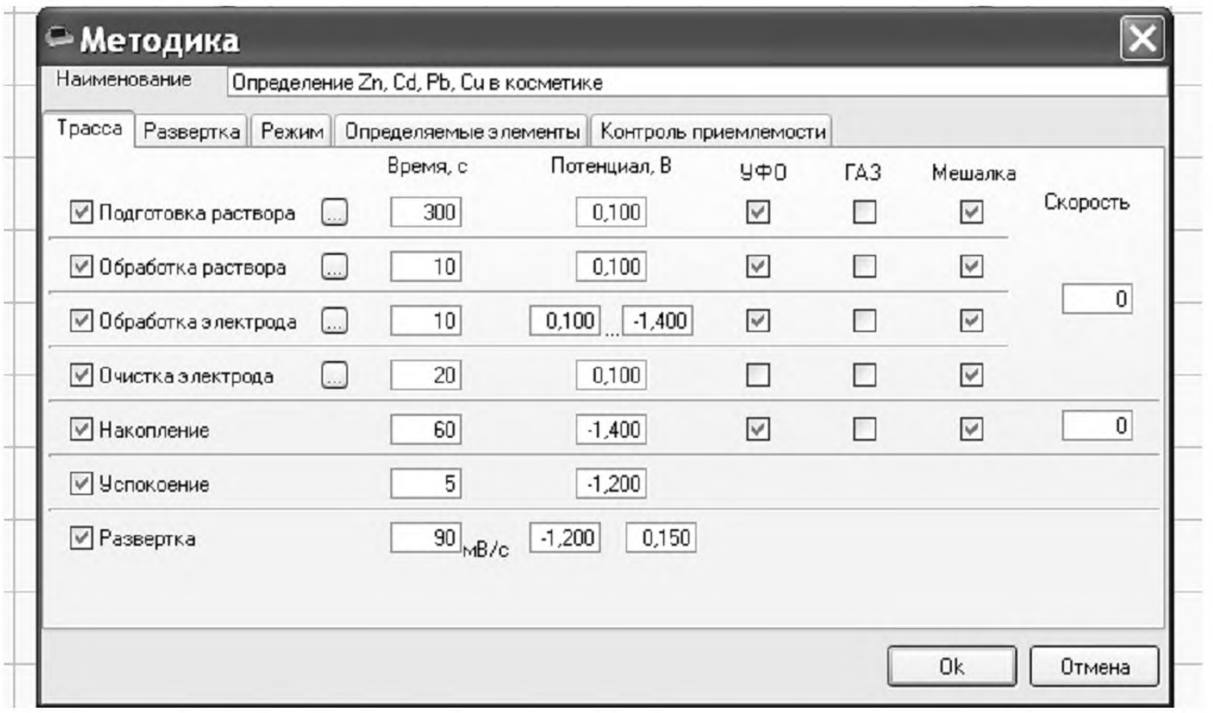
Еще раз повторяют операцию отмывки.

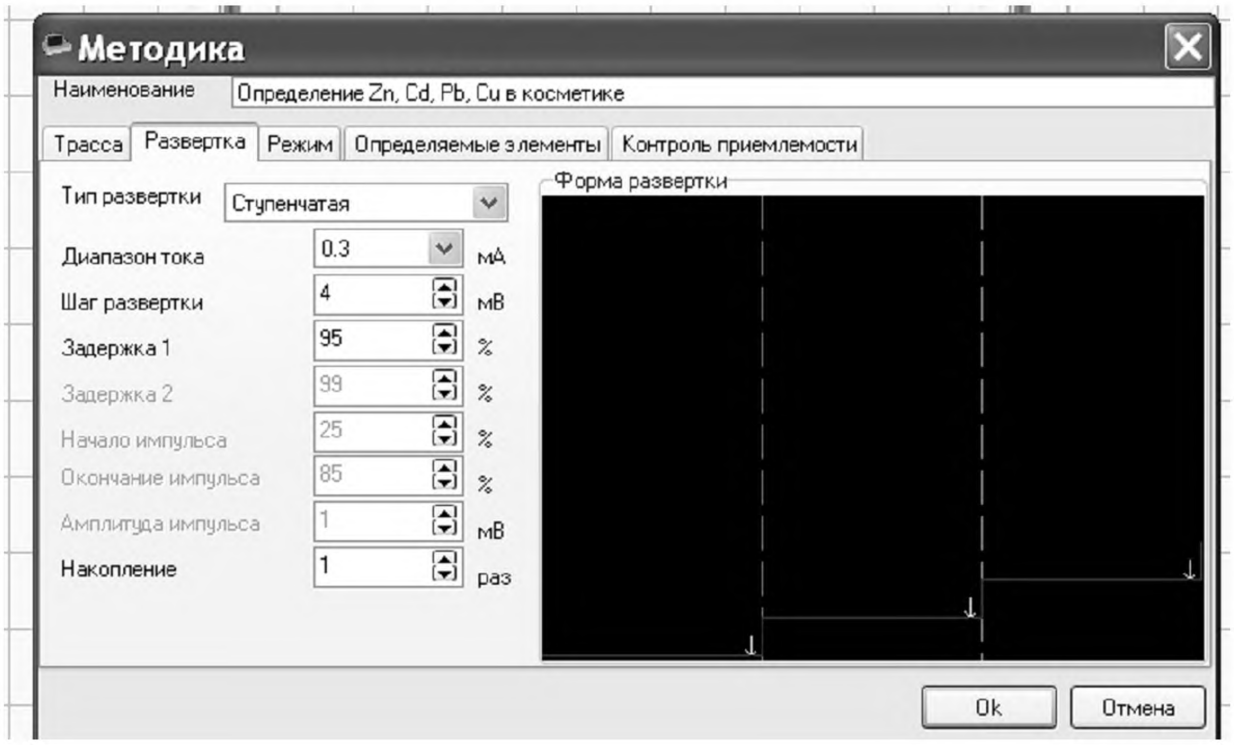
1.2 ***Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания цинка, кадмия, свинца, меди***

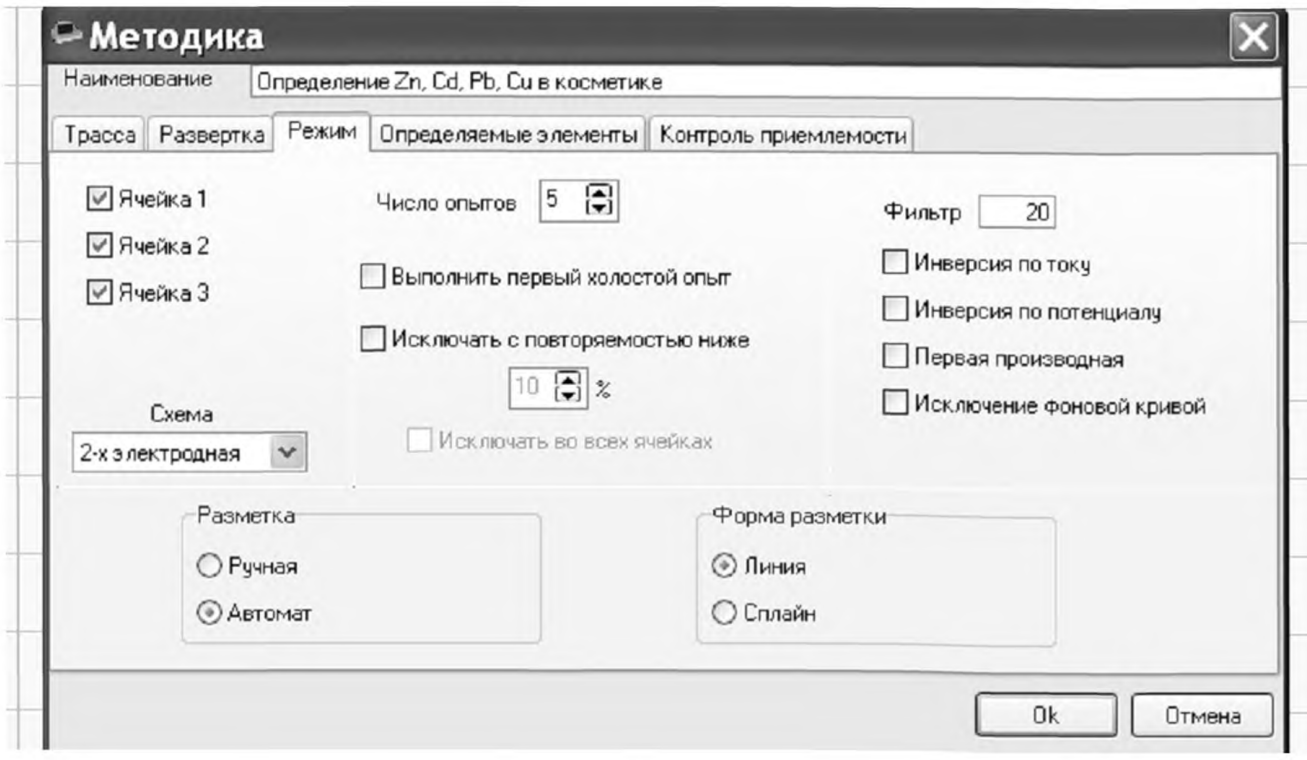
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ МЕТОДИКУ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ** (например, «ТМ косметика»).

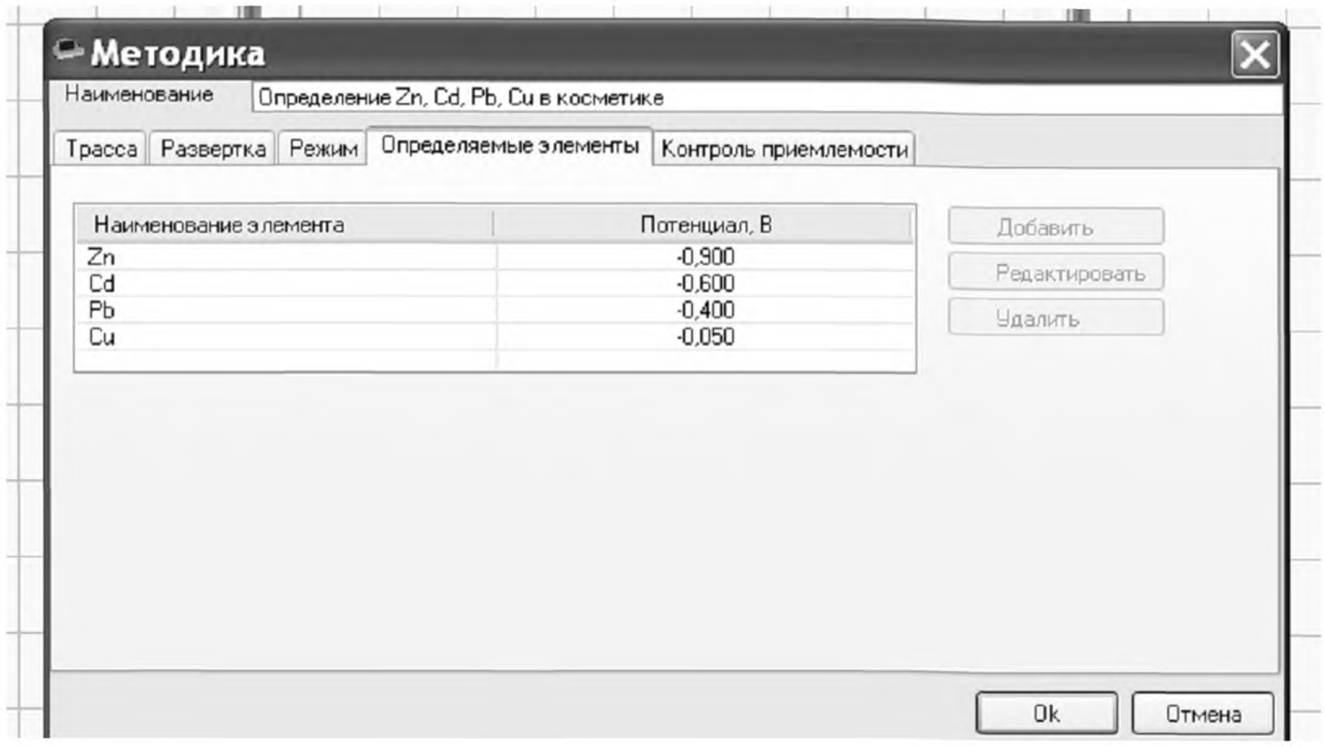
Для **создания новой методики** (см. раздел «Руководства пользователя») в главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры для определения цинка, кадмия, свинца и меди в косметике:


Методика
Наименование
Определение Zn, Cd, Pb, Cu в косметике
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Время, с
Потенциал, В
УФО
ГАЗ
Мешалка
Скорость
Подготовка раствора
300
0,100
Обработка раствора
10
0,100
Обработка электрода
10
0,100
-1,400
Очистка электрода
20
0,100
Накопление
60
-1,400
0
Успокоение
5
-1,200
Развертка
90
мВ/с
-1,200
0,150
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение Zn, Cd, Pb, Cu в косметике
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Тип развертки
Ступенчатая
Форма развертки
Диапазон тока
0.3
мА
Шаг развертки
4
мВ
Задержка 1
95
%
Задержка 2
99
%
Начало импульса
25
%
Окончание импульса
85
%
Амплитуда импульса
1
мВ
Накопление
1
раз
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение Zn, Cd, Pb, Cu в косметике
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Ячейка 1
Ячейка 2
Ячейка 3
Число опытов
5
Выполнить первый холостой опыт
Исключать с повторяемостью ниже
10
%
Исключать во всех ячейках
Фильтр
20
Инверсия по току
Инверсия по потенциалу
Первая производная
Исключение фоновой кривой
Схема
2-х электродная
Разметка
Ручная
Автомат
Форма разметки
Линия
Сплайн
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение Zn, Cd, Pb, Cu в косметике
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Наименование элемента
Потенциал, В
Zn
-0,900
Cd
-0,600
Pb
-0,400
Cu
-0,050
Добавить
Редактировать
Удалить
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение Zn, Cd, Pb, Cu в косметике
Трасса
Развертка
Режим
Определяемые элементы
Контроль приемлемости
Zn
2,000...200,000
Относительный предел повторяемости, r, %
31,000
Показатель точности, δ, %
22,000
Cd
0,200...5,000
Относительный предел повторяемости, r, %
28,000
Показатель точности, δ, %
22,000
Pb
0,200...5,000
Относительный предел повторяемости, r, %
28,000
Показатель точности, δ, %
22,000
Cu
0,100...10,000
Относительный предел повторяемости, r, %
39,000
Показатель точности, δ, %
28,000
Ok
Отмена

Сохраняют методику, выбрав команду «**Сохранить методику**» (например «ТМ косметика»).

Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по 1.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Анализ фона**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 3 - 5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 1.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа;
3) при сомнении в качестве полученных результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 $см^3$ аттестованных растворов: **кадмия, свинца** концентрации 1,0 $мг/дм^3$; **цинка и меди** концентрации 10,0 $мг/дм^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием кадмия, свинца – по 0,02 $мг/дм^3$; цинка, меди - по 0,2 $мг/дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

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

Запускают команду «**Анализ 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»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС элементов - по 0,02 $см^3$ аттестованных растворов **кадмия, свинца** концентрации 1,0 $мг/дм^3$; **цинка и меди** концентрации 10,0 $мг/дм^3$.

Запускают команду **« Анализ добавки»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

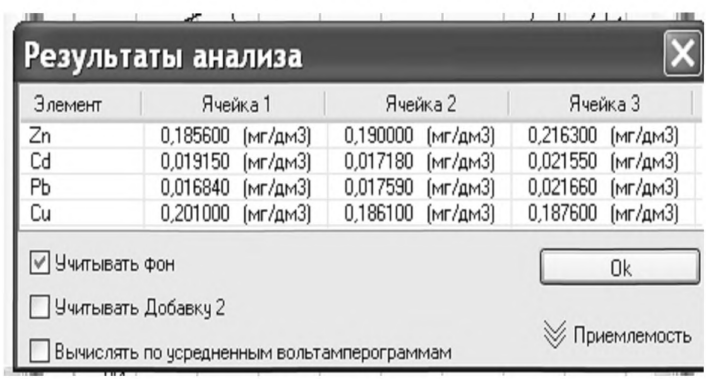


Добавка	Zn	Cd	Pb	Cu	Повторяемость,%
График5	5,426	0,438	0,368	3,041	17
График4	5,451	0,433	0,347	3,048	94
График3	5,428	0,398	0,331	2,903	52
График2	5,252	0,390	0,327	2,813	71
Среднее значение	5,389	0,415	0,343	2,951	
Средний по фону			0,002		
Средний по пробе	2,594	0,203	0,168	1,479	
Средний по 1-й добавке	5,362	0,414	0,343	2,951	
Средний по 2-й добавке					

Расчет массовой концентрации элементов в контрольной пробе. Заполняют таблицу «**Количество**», например:



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



Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

1.3 Анализ пробы на содержание цинка, кадмия, свинца и меди

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

В проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу «Подготовка проб» методики количественного химического анализа».

Запускают команду «**Анализ пробы**» (см. Руководство пользователя раздел «Запуск анализа пробы»). 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»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС элементов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

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

Вычисление массовых концентраций определяемых элементов

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, объемы и концентрации добавок АС элементов.

Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди 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 «**Сохранить файл архива**». (См. «Руководство пользователя», раздел «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку «**Печать графиков**» (См. «Руководство пользователя», раздел «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word, OpenOffice.org Writer или в тексто-

вом формате по существующему шаблону отчета. Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

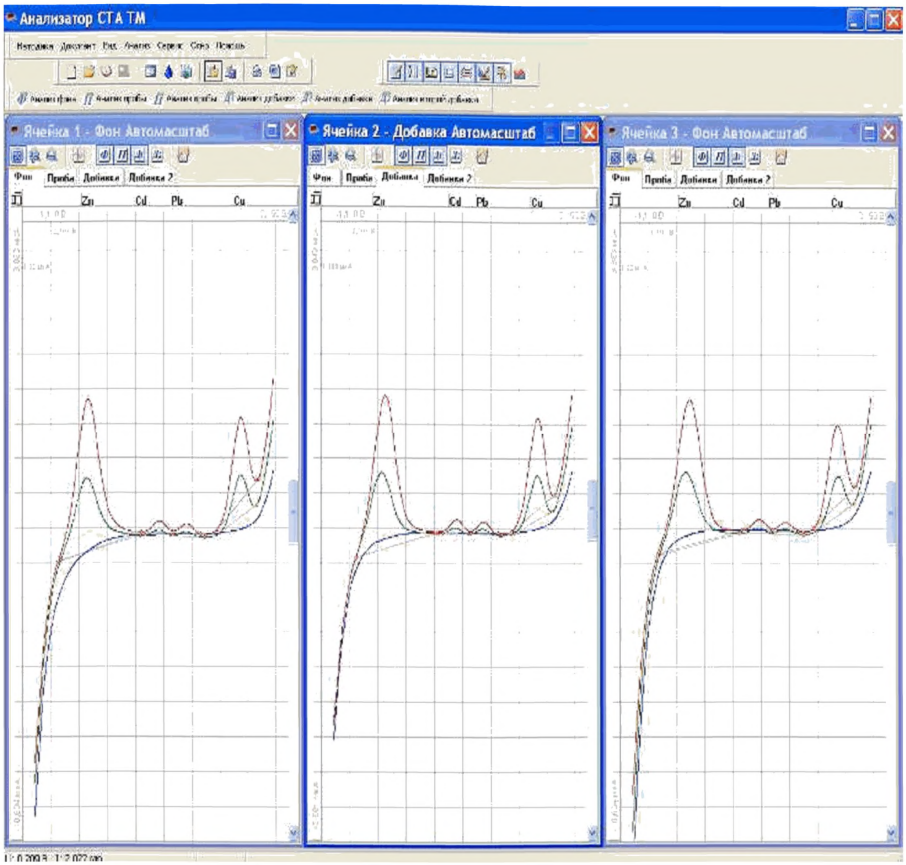


Рисунок 4. Вольтамперограммы цинка, кадмия, свинца и меди (одновременное определение) в растворе фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов

Выполнение измерений пробы при раздельном определении массовых концентраций Zn и Cd, Pb, Cu

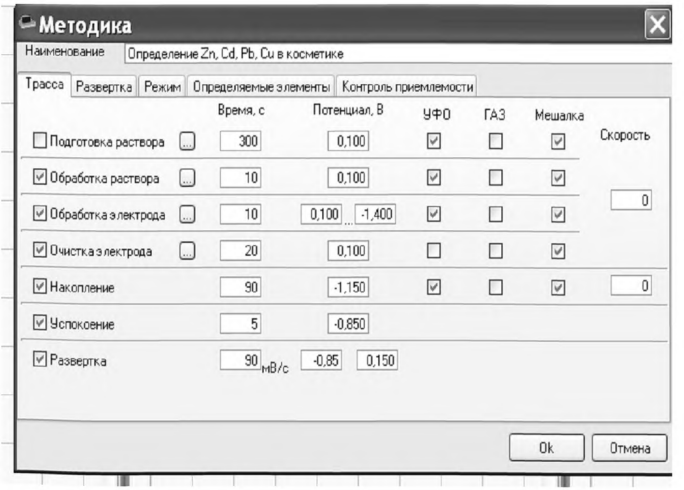
Если при съемке первой вольтамперограммы пробы окажется, что высота анодного пика *Zn* превышает высоты пиков остальных элементов в 10 - 15 и более раз, то проводят в первую очередь определение *Cd*, *Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Для этого выливают содержимое стаканчиков, отмывают их по 1.1. Затем наливают в стаканчики раствор фонового электролита (10 – 12 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты). Стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды.

Загружают файл «ТМ косметика». Устанавливают **время накопления 30 сек**. Запускают команду «**Анализ фона**», снимают 1-2 вольтамперограммы, останавливают измерения. Пик цинка на вольтамперограмме должен отсутствовать (или быть менее 0,1 мкА).

Определение Cd, Pb, Cu

В закладке «Трасса» изменяют параметры измерений следующим образом:



В главном меню выбирают пункт «**Документ/ Очистить документ**».

Запускают команду «**Анализ фона**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 3 - 5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу «Подготовка проб» методики количественного химического анализа».

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС кадмия, свинца и меди в таких объемах, чтобы высоты пиков элементов на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза. Запускают команду « **Анализ добавки**». Снимают 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

Вычисление массовых концентраций кадмия, свинца и меди.

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации добавок АС определяемых элементов.

Нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**» на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций кадмия, свинца и меди 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.

После проведения анализа пробы на содержание кадмия, свинца и меди содержимое стаканчиков не выливают.

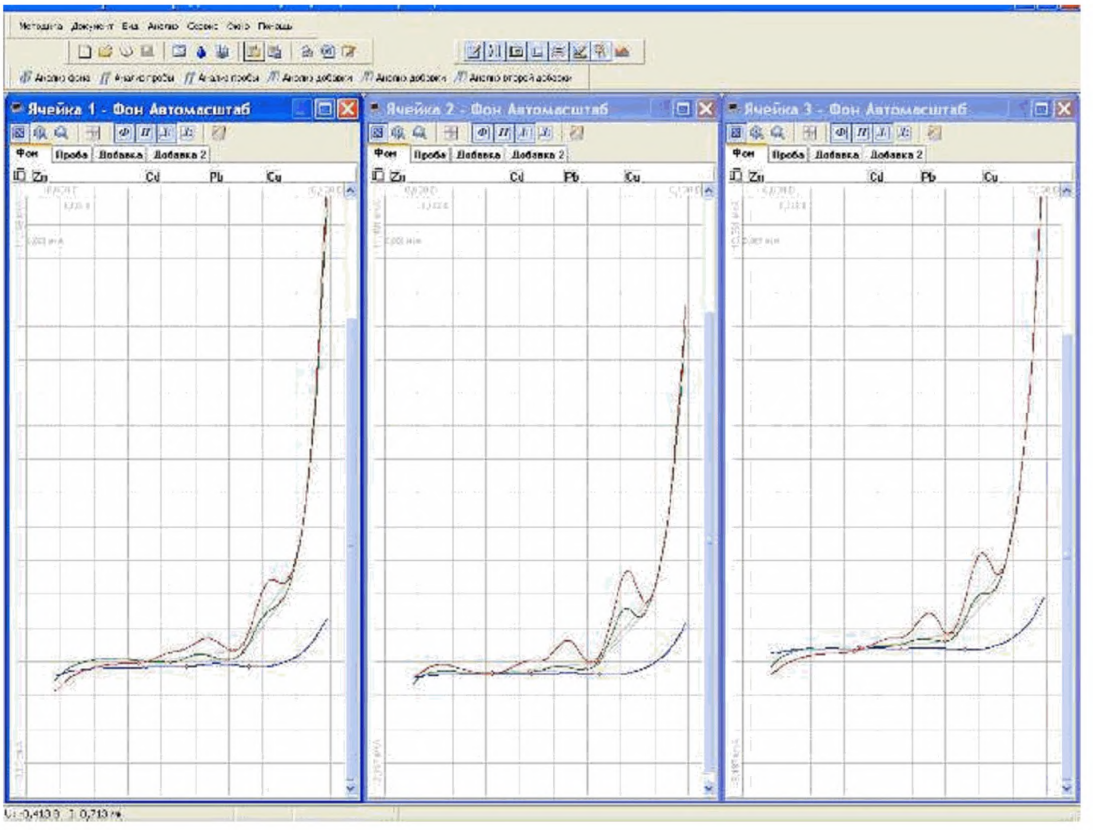
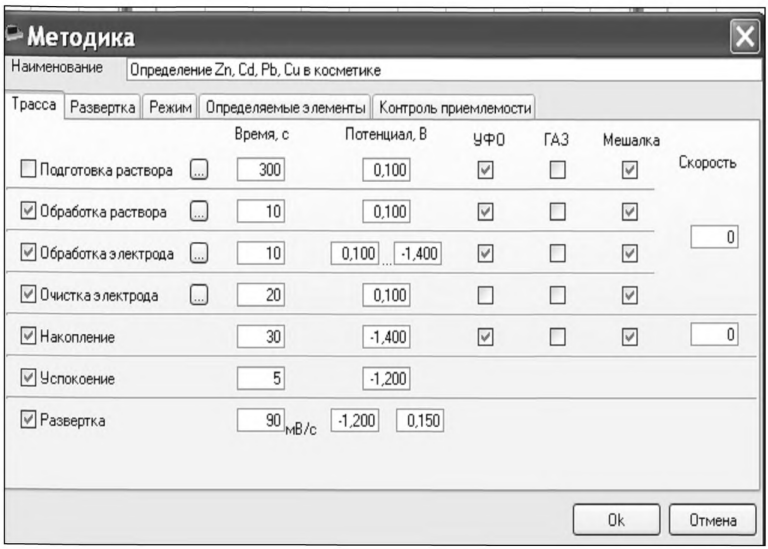


Рисунок5. Вольтамперограммы кадмия, свинца и меди (с отсечением цинка) в растворе фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов

Определение концентрации Zn в той же пробе

В закладке «Трасса» изменяют параметры измерений следующим образом:



В главном меню выбирают пункт «**Документ/ Очистить документ**».

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС цинка в таких объемах, чтобы высота пика цинка на вольтамперограмме увеличилась примерно в 2 раза. Запускают команду « **Анализ добавки**». Снимают 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

В случае необходимости данные измерений сохраняют в виде файла архива.

Вычисление массовой концентрации цинка

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации добавок АС цинка.

Нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**» на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций цинка 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.

В случае необходимости данные измерений сохраняют в виде файла архива.

После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

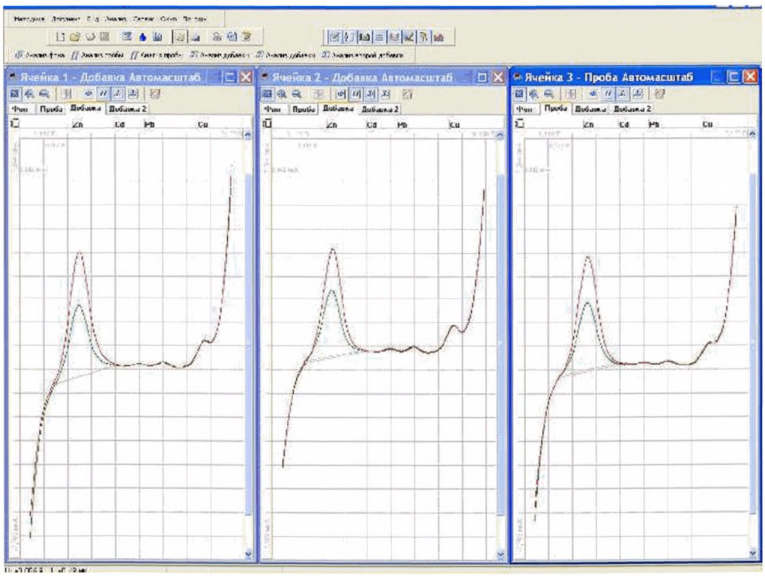


Рисунок 6. Вольтамперограммы цинка в растворе пробы и пробы с добавкой АС цинка

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Слепченко Г.Б.- д.х.н.; научный руководитель научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Черемпей Е.Г. – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Земан Л. - научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н. – к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий, метролог аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета.

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»
(3822)563-860,
microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru