Методика выполнения измерений зарегистрирована в Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан

(регистрационный код KZ.07.00.00818 - 2008)

Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

(регистрационный код ФР.1.31.2006.02272)

МУ 08-47/196

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МЯСО И МЯСОПРОДУКТЫ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

Томск

gost.e-ecolog.ru

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

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

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/196

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/196 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МЯСО И МЯСОПРОДУКТЫ.
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 измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Ртуть	От 0,01 до 0,2 включ.	6	14	28

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	От 0,01 до 0,2 включ.	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства 24 января 2006 г

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
« 24» января 2006 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н.Рузаев
«___» _____2006 г

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____М.М.Чухланцева
«___» _____2006 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
«___» _____2006 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
« 24» января 2006 г

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

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

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
_____В.А.Власов
«____» _____2006 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____Слепченко Г.Б.
« 24 » января 2006 г

МУ 08-47/196

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

МЯСО И МЯСОПРОДУКТЫ.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____Н.П.Пикула
« 24 » января 2006 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/196) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии при анализе различных видов ***проб мяса и мясопродуктов,*** приведенных ниже:

- ***мясо***, в том числе полуфабрикаты, парные, охлажденные, подмороженные, замороженные (все виды убойных, промысловых и диких животных);
- ***субпродукты*** убойных животных, охлажденные, замороженные (печень, почки, язык и др.), продукты мясные с использованием субпродуктов (паштеты, ливерные колбасы и др.), изделия вареные с использованием субпродуктов;
- ***колбасные изделия***, продукты из мяса всех видов убойных животных, кулинарные изделия из мяса;
- ***консервы из субпродуктов***, в том числе паштетные (все виды убойных и промысловых животных);
- ***мясо птицы***, в том числе полуфабрикаты (все виды птицы для убоя, пернатой дичи), субпродукты, консервы птичьи;
- ***колбасные изделия***, копчености и др..

Диапазон определяемых содержаний ртути составляет от 0,01 до 0,20 мг/кг.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается уменьшение навески пробы или взятие меньшей аликвоты. Если содержание элемента в пробе выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, то допускается увеличение времени электронакопления. Химические помехи, влияющие на результаты определения ртути, устраняются в процессе пробоподготовки.

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 1935-55 Мясо-баранина и козлятина в тушах. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напо-

ромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3739-89 Мясо фасованное. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 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 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 16867-71 Мясо-телятина в тушах и полутушах. Технические условия

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие 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 20402-75 Колбасы вареные фаршированные. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 21784-76 Мясо птицы (тушки кур, уток, гусей, индеек, цесарок). Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 25391-82 Мясо цыплят-бройлеров. Технические условия

ГОСТ 27095-86 Мясо. Конина и жеребятина в полутушах и четвертинах. Технические условия

ГОСТ 27747-88 Мясо кроликов. Технические условия

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

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

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

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

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

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

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

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Метод инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал элемента пропорционален его концентрации.

Массовые концентрации элемента в испытуемых растворах пробы определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

Методика анализа основана на проведении ИВ измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки (рисунок 1).

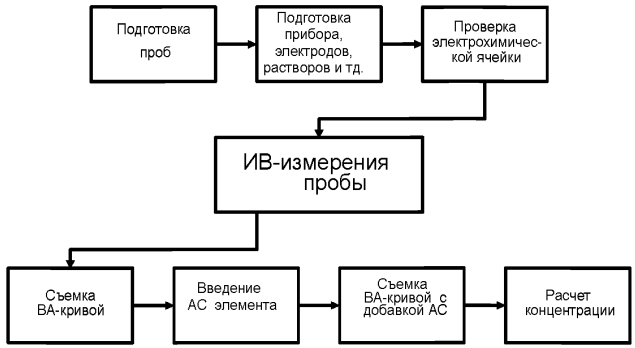


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

Предварительная подготовка проб мяса и мясопродуктов для определения массовой концентрации ртути основана на переводе всех форм ртути в двухвалентную ртуть при растворении проб в азотной кислоте и перекиси водорода.

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном графитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ), в течение заданного времени электролиза 5 – 15 мин. Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика на вольтамперограмме (ВА-кривой) проводится при линейно-меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора. Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути на фоне азотной кислоты равен (0,60 $\pm$ 0,05) В.

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

Схема анализа ***проб мяса и мясопродуктов*** на содержание ртути приведена на рисунке 2.

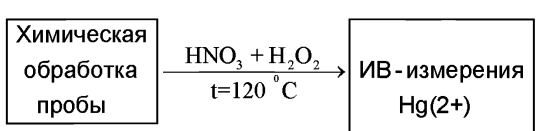


Рисунок 2. Основные этапы пробоподготовки при анализе проб мяса и мясопродуктов *на содержание ртути*

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций ртути в пробах проб мяса и мясопродуктов 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 0,01 до 0,20 включ.	6	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 ре-

активами по ГОСТ 12.4.009.

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, °С	25 ± 10
Атмосферное давление, мм.рт.ст	760 ± 30
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
Частота переменного тока, Гц	50 ± 5
Напряжение питания в сети, В	220 ± 22

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции: ГОСТ 3739 - Мясо фасованное; ГОСТ 16867 - мясо-телятина; ГОСТ 20402 - колбасы вареные фаршированные; ГОСТ 21784 - мясо птицы (тушки кур, уток, гусей, индеек, цесарок); ГОСТ 25391 - мясо цыплят-бройлеров; ГОСТ 27747 - мясо кроликов; ГОСТ 7724 – мясо свинина; ГОСТ 779 - мясо-говядина и др.

Для анализа используют две параллельных пробы и одну холостую пробу.

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 Полярограф (ПУ или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [1] (приложение В);

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

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

данной методике анализа.

7.1.2 Электролитическая ячейка, или датчик, в состав которой входят:

Электроды:

индикаторный электрод – графитовый, на основе графита;

электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 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 или тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа, или вибрация индикаторного электрода в датчике.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (140 ± 1) атм. по ГОСТ 8625 (при использовании инертного газа).

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

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

7.1.6 Магнитная мешалка типа ММ 4 (Польша) или другая подобного типа, стержень магнитной мешалки.

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

7.1.8 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).

7.1.9 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 28165 или [3].

7.1.10 Щипцы тигельные [4].

7.1.11 Шланги полиэтиленовые или резиновые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.12 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.13 Фильтры обеззоленные [5] .

7.1.14 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.1.15 Бумага масштабно-координатная.

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 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; 500,0 $см^3$ и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 50,0; 10,0 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20,0 - 30,0 $см^3$.

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

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

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

7.2.7 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/$см^3$.

Например, ГСО 3497-86 - раствор ртути с концентрацией 0,1 мг/$см^3$ или 1,0 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 0,1 мг/$см^3$.

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

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

7.3.6 Вода бидистиллированная [6] 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 марганцевокислого на 1 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.7 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.8 Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

7.3.9 Калий хлористый [7].

7.3.10 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.11 Азот газообразный по ГОСТ 9293-74 или другой инертный газ (аргон, гелий, при использовании инертного газа).

7.3.12 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная с зернистостью 2 – 3 мкм (ЛМ 3/2) [8] .

7.3.13 Бумага индикаторная универсальная.

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

Подготовка и проверка полярографа или вольтамперометрического анализатора (СТА и др.), самописца и цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующих приборов.

Устанавливают следующий режим работы приборов:

- двух-электродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления ртути и золота (0,00 ± 0,05) В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: 0,00 В;
- конечное напряжение развертки: +0,90 В;
- скорость линейного изменения потенциала 40 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $2.10^{-9} \div 2.10^{-6}$ 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. Ртуть (2+) при прокаливании улетает полностью, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (отсутствие ртути) 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 фонового электролита по 9.1 после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и фоновым электролитом.

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 электрода для определения ***ртути***

Графитовый электрод для определения ртути представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм.

Для получения золото-графитового электрода (ЗГЭ) - ***для определения ртути*** (с тонкой пленкой золота, нанесенной в процессе измерения) рабочую поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре, затем электрод ополаскивают бидистиллированной водой и используют при измерении сигнала ртути. Тонкая золотая пленка получается путем электролиза ионов золота из раствора вместе с определяемыми ионами ртути в процессе измерения (*in situ*). После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия или натрия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 12 ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия или натрия.

8.3.3 Проверку работы индикаторного 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, готовят по одному из способов:

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

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

б) Приготовление из соли ртути по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навеску (0,1708 ± 0,0002) г ртути (II) азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентриро-

ванной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Таким образом, получен раствор с содержанием 1000,0 мг/дм^3 ионов ртути. Для приготовления основного раствора с содержанием 100,0 мг/дм^3 из этого раствора с помощью пипетки берут 5,0 см^3 раствора, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, вносят примерно 30 см^3 бидистиллированной воды и 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор ртути устойчив в течение 6 месяцев.

8.4.2 Аттестованные смеси растворов определяемых элементов готовят согласно [9]

Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 с содержанием по 10,0; 1,0; 0,50 и 0,10 мг/дм^3 ***ртути*** готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах бидистиллированной водой с добавлением концентрированной азотной кислоты до концентрации 0,1 моль/дм^3 для предупреждения гидролиза согласно таблицы 3.

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

Т а б л и ц а 3 - Приготовление аттестованных смесей 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	Шифр полученного раствора (АС)
Ртуть	100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
	10,0	2,50	25,0	1,00	АС-2
	10,0	0,50	10,0	0,50	АС-3
	10,0	0,10	10,0	0,10	АС-4

АС-1 устойчив в течение 60 дней; АС-2 - в течение 30 дней; АС-3, АС-4 - в течение 15 дней.

8.4.3 Растворы хлорида натрия или калия концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (5,84 $\pm$ 0,01) г хлорида натрия или (7,46 $\pm$ 0,01) г хлорида калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.4 Азотную кислоту (марки х. ч.) перегоняют. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть концентрации 12 моль/дм^3.

8.4.5 Приготовление раствора фонового электролита (азотная кислота)

В стакан для проведения измерений с помощью пипетки вносят 10,0 см^3 бидистиллированной воды, 0,10 см^3 азотной кислоты, 0,04 см^3 раствора золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3;

Раствор фонового электролита готовят ежедневно непосредственно перед проведением анализа.

8.5 Подготовка проб

Подготовка проб мяса и мясопродуктов для анализа при определении массовой концентрации ртути включает "мокрое" окисление раствором азотной кислоты и перекиси водорода.

Для анализа берут две параллельных пробы и одну холостую пробу.

8.5.1 "Мокрое" окисление проводится следующим образом

Навески по 0,50 г анализируемой пробы мяса и мясопродуктов, взятые с точностью до 0,001 г, помещают в кварцевые стаканчики, подготовленный по 8.2.1 - 8.2.2, добавляют 2,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, накрывают крышкой и в углубление крышки наливают бидистиллированной воды.

Стаканчики с крышкой помещают на плитку или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с температурой 100 °С до полного растворения пробы. Воду в крышке меняют через 5 - 7 мин в течение всей химической обработки пробы.

После растворения пробы стаканчики снимают с плитки (вынимают из комплекса), снимают крышки, охлаждают и помещают на 10 – 15 мин в морозильную камеру бытового холодильника для замораживания жировых остатков пробы. Вынимают стаканчики из холодильника, стеклянной палочкой убираю застывший жир.

Снова стаканчики с крышкой помещают на плитку или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" и нагревают в течение 5 мин при температуре 100 °С. Вынимают стаканчики, слегка охлаждают.

Из каждого стаканчика с помощью пипетки или дозатора берут по 0,50 см^3 аликвоты пробы, помещают в другие кварцевые стаканчики, подготовленный по 8.2.1 - 8.2.2, добавляют по 0,4 см^3 перекиси водорода, накрывают крышкой, в углубление крышки наливают бидистиллированной воды.

Стаканчики с крышкой помещают на плитку или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с температурой 120 °С на 30 мин. Снова добавляют по 0,4 см^3 перекиси водорода и выдерживают еще 30 мин при той же

температуре. Повторяют операцию с добавлением перекиси водорода еще два раза через 20 – 30 мин при той же температуре. Воду в углублении крышки меняют каждые 5 – 7 мин.

После обработки пробы стаканчики снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки, крышку (ту её часть, что была опущена в стаканчик) ополаскивают бидистиллированной водой объемом 9 $см^3$, сливая воду в стаканчик с пробой.

В каждый стаканчик с подготовленной пробой добавляют по 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) (концентрации 100,0 $мг/дм^3$).

Проба готова к выполнению измерений.

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 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

Выполнение измерений массовой концентрации ***ртути*** в растворе подготовленной пробы мяса и мясопродуктов проводят:

- по приложению Б ***с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)***;.
- по приложение В ***с использованием универсального полярографа***.

Выполнение измерений массовой концентрации ртути в растворе подготовленной пробы мяса и мясопродуктов с ***использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением DOS)*** проводят в следующей последовательности:

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

9.1 Приготовление индикаторного графитового электрода

Для получения золотой пленки на рабочей поверхности графитового электрода рабочую поверхность 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:

<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>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Накопительная

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 10
Задержка - 0
Заполнение - 0
Потенциал - 0,0
Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>+0,850</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 90 мВ/с</td><td>+0,850</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Выкл. Циклическая - Выкл.
Инверсия – Выкл.
Реверс – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="2">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Hg
Потенциал +0,600
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

Из команды «ВЫБОР» загружают команду «ФОН».

9.2 Проверка работы графитового электрода по контрольной пробе ртути

В стаканчик с помощью пипетки или дозатора наливают 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота (3+) 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» (устанавливают курсор на «ПУСК/СТОП», щелкают 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%, т.е. находится в пределах от 0,0004 до 0,0006 $мг/дм^3$, то графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Таблица 4 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб мяса и мясопродуктов на содержание ***ртути***

Диапазон определяемых концентраций ртути, мг/кг	0,01 – 0,03	0,03 – 0,10	0,10 – 0,25
Время электронакопления, мин	15 - 10	10 - 5	10 – 5
Концентрация АС для добавок, $мг/дм^3$	0,1	0,1 - 0,5	0,5 – 1,0
Рекомендуемый объем добавки АС, $см^3$	0,01 – 0,03	0,03 – 0,02	0,02 – 0,03
Навеска, г	0,1	0,1	0,1

9.3 Измерения при анализе пробы на содержание ртути

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной холостой пробы.

Пробы, подготовленные для измерения по 8.5.1 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	0,50 [г]	
Объем пробы	-	
Объем минерализата	2,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	0,50 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,5

Вносят с помощью пипетки или дозатором добавку АС ртути 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$ в каждую ячейку и запускают команду, 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).

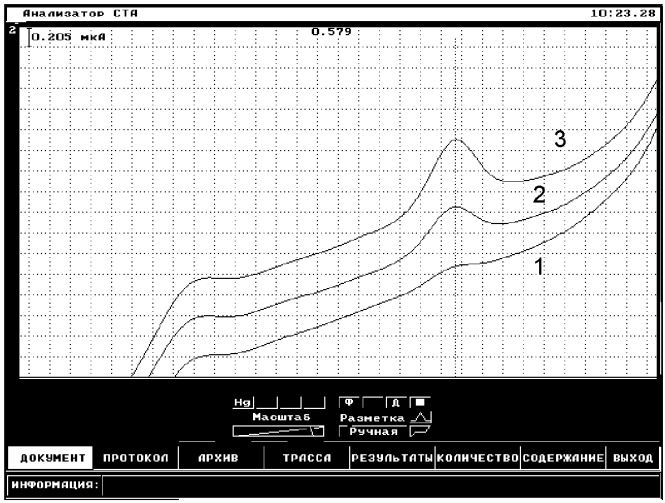


Рисунок 3. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

10.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

10.1.1 Для определения ртути комплекс рассчитывает среднее значение в пробе и в пробе с добавкой (см. Руководство пользователя «Команда ПРОБА» и «Команда ДОБАВКА»).

Программа ведет расчет концентраций по средним значениям результатов обработки полученных на настоящий момент кривых. После усреднения расчет производится только по средним кривым фона, пробы и добавки.

Массовая концентрация ртути в пробе вычисляется по формуле:

$$X_{в\ пробе} = \frac{I_{пробы} \cdot C_{добавки} \cdot V_{добавки} \cdot V_{минерализата}}{(I_{проба\ с\ добавкой} - I_{проба}) \cdot V_{аликвота} \cdot M_{навеска}}, \text{ [мг/кг]}, \quad (1)$$

где $I_{пробы}$ - высота пика ртути на кривой пробы [А];

$C_{добавки}$ - концентрация АС ртути, из которой делается добавка [мг/дм^3];

$V_{добавки}$ - объём добавки АС ртути [см^3];

$V_{минерализата}$ - объём минерализата [см^3];

$I_{пробы\ с\ добавкой}$ - высота пика ртути на ВА-кривой пробы с добавкой АС ртути [А];

$V_{аликвоты}$ - объём аликвоты [см^3];

$M_{навески}$ - навеска пробы [г].

Таким образом, получен результат анализа каждой из двух параллельных и одной холостой пробы. Если содержание в холостой пробе соизмеримо с содержанием в рабочей пробе, то проводить её вычитание.

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

Определяемый элемент	Диапазон концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r* *
Ртуть	От 0,01 до 0,20 включ.	$0{,}17 \cdot \overline{X}$	$0{,}22 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (2)$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений, полученных после вычитания результата холостой пробы (при необходимости)

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

При выполнении условия (3) 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 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:

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

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/кг, P=0,95, при условии $\Delta_Л \le \Delta$,

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

± $\Delta_Л$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

± Δ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \quad (4)$$

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

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

$$\Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta \quad (5)$$

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 [10] 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 7.

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

Определяемый элемент	Диапазон концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Ртуть	От 0,01 до 0,20 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

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

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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 неудовлетвори-

тельным 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

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{Л} = 0,84 \cdot R, \quad (А.4)$$

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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \quad (А.5)$$

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 Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк 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 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

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

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

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

$$Кк \leq Кд \; . \qquad (А.8)$$

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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \leq К\ . \qquad (А.11)$$

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 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.

Б.1 Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

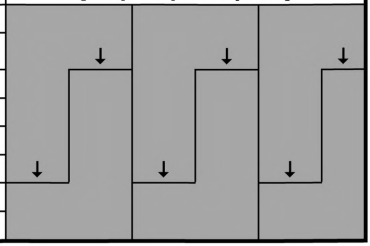
Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение ртути»**), в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «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	**90**	%			
Задержка 2					
Начало импульса					
Окончание импульса					
Амплитуда					
Накопление	**3**	**раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **50**		
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**
	Эле-мент	Относительный предел повто-ряемости, r, %		Характеристика по-грешности, σ, %
1	**Hg**	**17**		**28**

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

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 «Ф **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «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 пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «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 «П **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

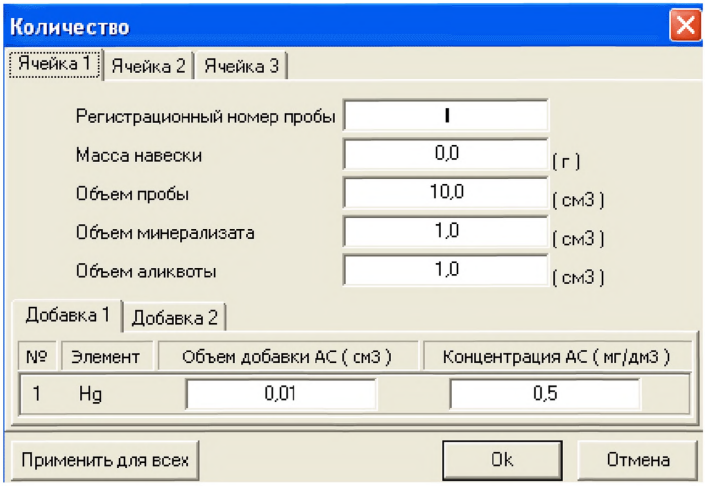
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Запускают команду «1 **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 4.9 «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 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, добавляют в каждый стаканчик по 0,04 $см^3$ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$, стаканчики помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных 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).

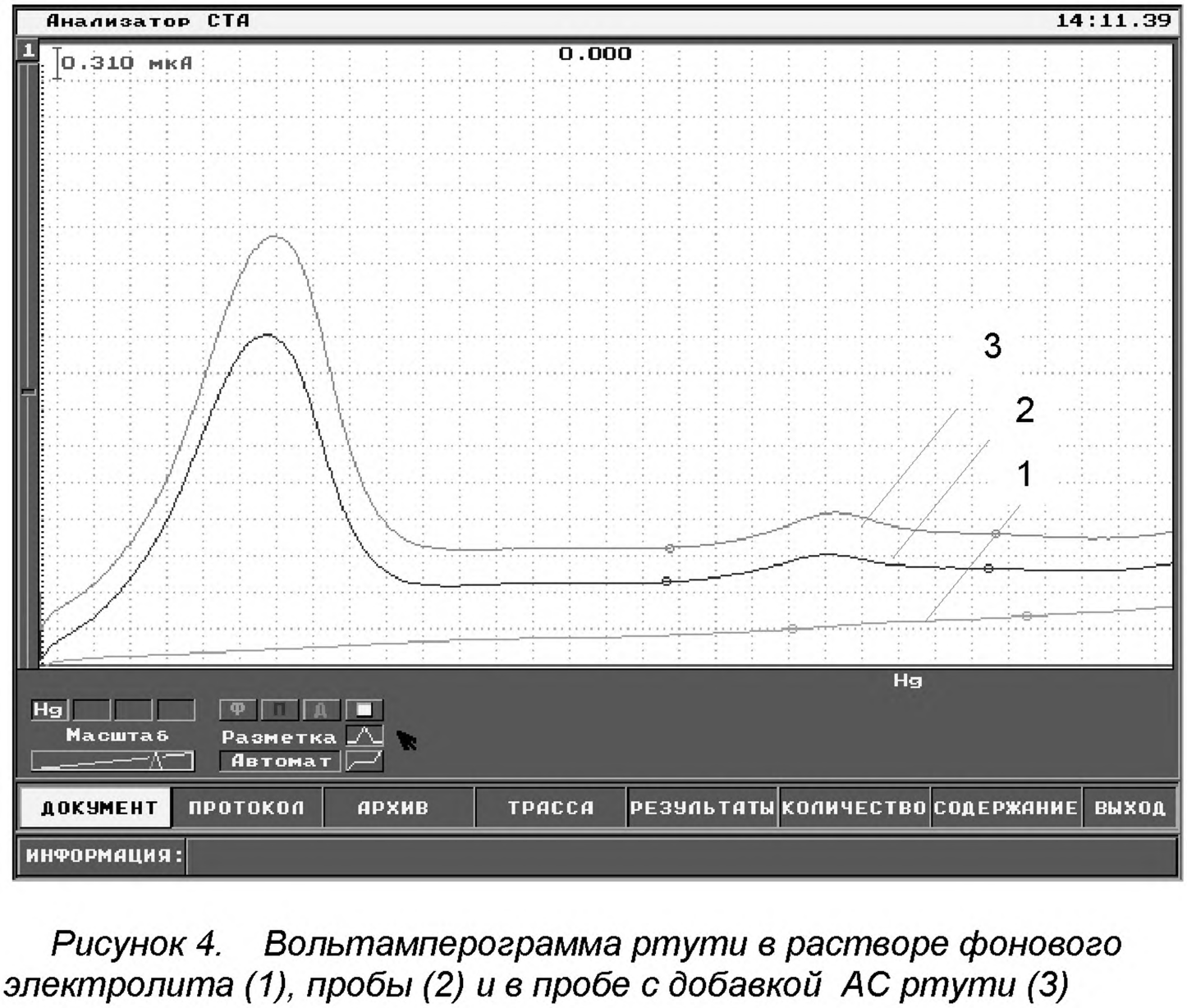


Рисунок 4. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ПОЛЯРОГРАФА

При проведении измерений массовой концентрации ртути ***на универсальном полярографе*** выполняют следующие операции:

В.1 Проверка работы электрохимической ячейки

Проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с раствором фонового электролита.

Оптимальными считаются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм).

Для формирования пленки золота на графитовом электроде (*in situ*) и проведения проверки электрохимической ячейки выполняют следующие операции:

В кварцевый стаканчик вместимостью 20 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$.

Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку. Опускают в раствор графитовый электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают электроды к прибору, устанавливают потенциал плюс 0,85 В.

Включают магнитную мешалку или ток азота и проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 30 - 60 с при перемешивании раствора. Выключают магнитную мешалку или ток азота. Устанавливают чувствительность прибора 1.10^{-8} - 4.10^{-9} А/мм и регистрируют вольтамперограмму от 0,0 до 0,85 В. Проводят съемку вольтамперной кривой два – три раза.

Если вольтамперограмма представляет собой плавную кривую, электрод считают готовым к выполнению анализа.

Проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 120 - 900 с при перемешивании раствора. По окончании электролиза прекращают перемешивание раствора и через 5 - 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 до плюс 0,85 В. Останавливают потенциал при потенциале 0,85 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода в течение 20 с (при перемешивании раствора).

При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути при потенциале (0,60 $\pm$ 0,05) В (отн. х.с.э., заполненного раствором концентрации 1,0 $моль/дм^3$) 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.

Поднимают электроды, вынимают стаканчик с раствором из ячейки или датчика и выливают содержимое стаканчика в сборник растворов золота и ртути.

В.2 Проверка работы индикаторного электрода по контрольным пробам ртути

В проверенный чистый раствор фонового электролитаобъемом 10 см^3 ($V_{пр}$) вносят 0,01 см^3 ($V_{АС}$) аттестованной смеси ртути концентрации 0,5 мг/дм^3 ($C_{АС}$). Получают контрольную пробу, содержащую 0,0005 мг/дм^3 ртути.

Помещают стаканчик с контрольной пробой ртути в электрохимическую ячейку и проводят измерения.

Измеряют высоту аналитического сигнала - анодного пика ртути от остаточного тока до вершины пика с помощью линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1).

В тот же раствор вносят повторно такую же добавку АС ртути (объемом 0,01 см^3). Проводят электролиз, измерение пика ртути в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала ртути с добавкой АС (I_2) .

Рассчитывают содержание (*X,* мг/дм^3) ртути в контрольной пробе по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{АС} \cdot V_{АС}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{проб}}, \text{ мг/дм}^3. \qquad (В.1)$$

Если полученное значение концентрации ртути не отличается от контрольного значения (равного 0,0005 мг/дм^3) более чем на 20 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к измерению пробы.

Если полученное значение концентрации ртути (X) отличается от контрольного (0,0005 мг/дм^3) более, чем на 20 %, то операции повторяют с другим стаканчиком, с чистым раствором фонового электролита.

В.3 ИВ измерения при определении массовой концентрации ртути в пробе

Стаканчик с анализируемой подготовленной пробой, помещают в электрохимическую ячейку. Опускают электроды и устанавливают потенциал 0,85 В. Проводят измерения.

Если высота анодного пика ртути будет меньше 5 мм, при чувствительности прибора 1.10^{-8} - 4.10^{-9} А/мм, то увеличивают время электролиза. Операции повторяют еще два раза в выбранных условиях анализа. Измеряют высоты анодных пиков определяемого элемента.

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 раствора фонового электролита. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси ртути известной концентрации и чувствительность прибора приведены в таблице 4.

Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой

пробы с введенной добавкой АС ртути три раза.

Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой АС ртути. Вынимают электроды и выливают содержимое стаканчика в специальные емкости для сбора растворов ионов золота и ртути. Промывают стаканчик бидистиллированной водой. Операции проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

В.4 Вычисление и оформление результатов анализа

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:

Расчет массовой концентрации элементов в пробе. Для определяемого элемента рассчитывают среднее арифметическое (I1) 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 I2.

Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента (Xi) в пробе по формуле В.2:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{проб}} - X_{хол}, \qquad (В.2)$$

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

$X_{хол}$ - содержание элемента (ртути) в холостой пробе, мг/кг, рассчитанное по формуле (В.1);

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

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

I_1 – величина максимального анодного тока ртути, в анализируемой пробе, А или мм;

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

$V_{пр}$ – объем растворенной пробы, взятой для анализа, см^3.

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

Дальнейшие процедуры проводят начиная с раздела 10.2 настоящего документа.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(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 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные. Технические условия

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

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

[8] ТУ 2-036-0224450-014-89 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая. Технические условия

[9] РМГ 60-2003, МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[10] РМГ 76-2004, МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Слепченко Г.Б. – с.н.с., д.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

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

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

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

ВНИИМС

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы"

119361, Москва, ул.Озерная, 46
Тел.: (095) 437 5577
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Факс: (095) 437 5666
http: gost.e-ecolog.ru

13.03.06г. № 1035-37/96

На №

Проректору по НР ТПУ
В.А. Власову
634050, г. Томск-50,
пр. Ленина, 30, ТПУ Россия

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик выполнения
измерений

Сообщаю Вам порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений, разработанных вашим предприятием, в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Приложение: по тексту в 1 экз.

Зам. директора В.А. Сковородников

Исп. Шаклеина Д.О.
437-37-01

ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений, разработанных вашим предприятием, в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2006.02270**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/194 Кровь и сыворотка крови. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации селена.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/194 от 22.12.2005г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2006.02271**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/195 Кровь и сыворотка крови. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации йода.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/195 от 24.01.2006г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2006.02272**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/196 Мясо и мясопродукты. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/196 от 24.01.2006г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2006.02273**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/197 Волосы. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, железа, мышьяка, марганца, никеля, селена.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 08-47/197 от 24.10.2005г.

gost.e-ecolog.ru