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

Регистрационный номер ФР.1.31.2004.01320

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

(регистрационный код KZ.07.00.00803-2008)

МУ 08-47/138

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МУКА, КРУПА, ХЛЕБ, ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ И МУКОМОЛЬНО-КРУПЯНЫЕ ИЗДЕЛИЯ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

Томск - 2012

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

№ 08-47/138

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/138 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МУКА, КРУПА, ХЛЕБ,

ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ И МУКОМОЛЬНО-КРУПЯНЫЕ ИЗДЕЛИЯ.

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 0,007 до 0,1 включ.	12	18	40
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	9	13	30

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),	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	От 0,007 до 0,1 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - 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 5 апреля 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
" 5 " апреля 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н.Рузаев
" ____ " _____2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
" ____ " _____2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
" ____ " _____2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
" 5 " апреля 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

"___" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 5 " апреля 2004 г.

МУ 08-47/138

(по реестру метрологической службы)

МУКА, КРУПА, ХЛЕБ, ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ И МУКОМОЛЬНО-КРУПЯНЫЕ ИЗДЕЛИЯ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
" 5 " апреля 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/138) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций ртути в пробах муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Диапазон измеряемых концентраций ртути составляет от 0,007 до 1,0 мг/кг.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие меньшей навески или уменьшение времени электролиза при вольтамперометрическом измерении аналитических сигналов элемента в растворе подготовленной пробы.

Если содержание элемента в пробе выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большей навески пробы или увеличение времени электролиза при вольтамперометрическом измерении.

Химические помехи, влияющие на результаты измерения массовой концентрации 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 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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 5667-65 Хлеб и хлебобулочные изделия. Правила приемки, методы отбора образцов, методы определения органолептических показателей и массы изделий

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13586.3-88 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

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

ГОСТ 14849–89 Изделия макаронные. Правила приемки и методы определения качества

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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

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

ГОСТ 20490-75 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 27668–88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

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

Методика выполнения измерений (методика количественного химического анализа) основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического (ИВ) измерения раствора пробы после ее предварительной подготовки.

Метод ИВ измерений основан на способности элемента, сконцентрированного на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента.

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном золото-графитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода (отн.х.с.э.), в течение заданного времени электролиза (1 - 15 мин). Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала элемента (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 в растворе фонового электролита (раствор серной кислоты) равен (0,55±0,05) В.

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

Общая схема анализа приведена на рисунке 1.



Рисунок 1. Основные этапы анализа проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий на содержание ртути методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций ртути в пробах муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий 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 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 0,007 до 0,1 включ.	12	18	40
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	9	13	30

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторий;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения анализа (измерений);
- 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 компьютеризированным 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 в процессе эксплуатации должен быть надежно заземлен.

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.

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производятся 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, % не более 80
- 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 (по ГОСТ 27668, ГОСТ 5667, ГОСТ 14849, ГОСТ 13586.3 и др.).

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

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

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Полярограф (ПУ или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром [1];

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (порядок работы на

аналитическом вольтамперометрическом комплексе СТА приведен в приложении Б);

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

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

7.1.4 Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

7.1.5 Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 $см^3$ (10 - 1000 мкл) [3].

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

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 [4].

7.1.10 Щипцы тигельные [5].

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 [6] .

7.1.14 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.1.15 Бумага масштабно-координатная.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,10; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

7.2.3 Крышки из термостойкого стекла конусообразной формы, диаметром 25 – 35 мм, высотой 20 - 25 мм.

7.2.4 Эксикатор по ГОСТ 21400.

7.2.5 Сборник для слива растворов ионов золота и ртути.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов ртути (2+) с относительной погрешностью не более 1 % при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $мг/см^3$.

Например: ГСО 3395 (МСО 0345) - раствор ртути (II) с концентрацией 0,1 мг/см^3;

ГСО 8004 или ГСО 3497 (МСО 0028) раствор ртути (II) с концентрацией 1,0 мг/см^3

7.3.2 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520 (при отсутствии ГСО по 7.3.1).

7.3.3 Стандартный образец состава раствора ионов 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 [7] 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 марганцево-кислого 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 [8].

7.3.10 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

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

7.3.12 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая [9] или шкурка шлифовальная тканевая алмазная (при использовании графитовых электродов) [10].

7.3.13 Бумага индикаторная универсальная.

7.3.14 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.3.15 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ.

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 производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующих приборов.

При проведении ВА-измерений массовой концентрации ртути в растворе подготовленной пробы используют:

- электролитическую ячейку, в состав которой входят:

электрод индикаторный - золотографитовый на основе графита, пропитанного смесью парафина и полиэтилена;

электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида натрия или 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 трубочка для подвода инертного газа;

вибрация индикаторного электрода в датчике.

Устанавливают следующий режим работы приборов:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для одновременного электронакопления ртути и золота (0,00 ± 0,05) В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: 0,00 В;
- конечное напряжение развертки: +0,85 В;
- скорость линейного изменения потенциала 30÷40 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-9} \div 2 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 1 - 15 мин (в зависимости от содержания элемента в пробе).

8.2 Подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1:1) серной кислоте в течение 10 - 20 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 450 °С - 500 °С в течение 10 -15 мин.

Стаканчики после анализа пробы протирают питьевой содой (двууглекислым натрием), ополаскивают бидистиллированной водой и прокаливают в муфельной печи при температуре 500 °С - 550 °С в течении 10 – 15 мин. Хранят в эксикаторе в сухом виде.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 9.5 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 золото-графитового электрода (ЗГЭ) для определения* ***ртути***

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод, изготовленный из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 - 5 мм. Рабочую поверхность графитового электрода перед работой предварительно отшлифовывают на фильтре. Электрохимическое нанесение пленки золота на рабочую поверхность графитового электрода - торец графитового электрода производят непосредственно в процессе электролиза ртути и золота (*in situ*) в исследуемом растворе.

После проведения анализов ЗГЭ ополаскивают и хранят в сухом виде.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

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

8.3.3. Проверку работы индикаторного золото-графитового электрода и электрода сравнения проводят в соответствии с 9.5 настоящей методики.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основной раствор – раствор ионов ртути (II) концентрации 100,0 мг/дм^3, готовят по одному из способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов ионов ртути (II) 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 ионов ртути, 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

б) Приготовление из реактива 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 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Таким образом, получен раствор с содержанием 1000,0 мг/дм^3 ионов ртути (II).

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 туда же 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 серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4, АС-5 с содержанием по 10,0; 5,0; 1,0; 0,5; 0,1 мг/дм^3 ртути готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0; 25,0 см^3 и мерных пробирках емкостью 10,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) ртути

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленной АС, мг/дм^3	Код раствора
100,0	5,00	50,0	10,0	АС-1
10,0	12,5	25,0	5,00	АС-2
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-3
1,00	5,00	10,0	0,50	АС-4
1,00	1,00	10,0	0,10	АС-5

АС-1, устойчива в течение 60 дней; АС-2 - в течение 14 дней; АС-3, АС-4, АС-5 - в течение 5 дней.

8.5 Подготовка проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий на содержание ртути

Для анализа берут 2 параллельных и одну холостую пробы или 2 параллельных и одну резервную пробы.

8.5.1. Навеску мелкоизмельченной пробы массой 0,10 – 0,15 г, взвешенную с точностью до 0,01 г. Помещают в чистые кварцевые стаканчики вместимостью 15 – 20 $см^3$, добавляют 1,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчики накрывают крышками, в крышки наливают бидистиллированной воды. Стаканчики помещают на плитку или в комплекс «Темос-Экспресс» с температурой 102 – 105 °С до полного растворения пробы.

После растворения пробы стаканчики вынимают, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода (33 %). Стаканчики с пробой (накрытые крышками) помещают на плитку с температурой 120 – 140 °С и кипятят 30 мин (воду в крышках меняют по мере нагревания).

Концентрированную перекись водород (33 %) добавляют еще 3 раза также по 0,5 $см^3$ через каждые 30 мин.

Затем стаканчики снимают с плитки, охлаждают, внутренний конус крышки ополаскивают бидистиллированной водой (объемом 8 – 10 $см^3$) таким образом, чтобы бидистиллированная вода стекала в стаканчик с обработанной пробой.

В стаканчики с пробой добавляют по 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (+3) концентрации 100 $мг/дм^3$. Проба готова к выполнению измерений.

8.5.2 Подготовку «холостой» пробы проводят аналогично по 8.5.1, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 При выполнении измерений массовой концентрации ртути в пробах муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий выполняют следующие операции:

- проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы;
- регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы с введенной добавкой аттестованной смеси ртути.

9.2 Регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы и раствора подготовленной пробы с добавкой аттестованной смеси

ртути выполняют при одних и тех же режимах работы прибора до получения двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм.

9.3 Добавки аттестованной смеси ртути, приготовленной по 8.4.2, вносят пипеточным дозатором или микропипеткой после регистрации вольтамперограмм пробы. Объем добавленной аттестованной смеси не должен превышать 5 % от объема раствора измеряемой пробы в электрохимической ячейке. Величина аналитического сигнала определяемого элемента после введения добавки аттестованной смеси ртути должна увеличиваться в 1,5 - 3 раза.

9.4 Проведение измерений проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий для определения массовой концентрации ртути методом ИВ проводят:

в соответствии с 9.5 и 9.6 – ***при использовании полярографа***

или по приложению Б – при использовании ***анализатора вольтамперометрического типа СТА.***

Проведение измерений проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий для определения массовой концентрации ртути методом ИВ на универсальном полярографе:

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 8.1.1.

9.5 Проверка электрода, стаканчиков и фонового раствора на чистоту

9.5.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 $см^3$ с помощью пипетки или дозатора вносят 10 $см^3$ бидистиллированной воды и 4 – 5 капель концентрированной серной кислоты или 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 0,04 $см^3$ раствора иона золота (III) концентрации 100 $мг/дм^3$. Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

9.5.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

9.5.3 Устанавливают чувствительность прибора $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм и снимают вольтамперограмму (ВА-кривую) от 0,0 до плюс 0,85 В без электронакопления. Если наклон ВА-кривой более 45 градусов, индикаторный электрод зачищают на фильтре.

9.5.4 Включают газ или магнитную мешалку и проводят процесс электронакопления при потенциале 0,0 В в течение 5 мин при перемешивании раствора.

9.5.5 По окончании электролиза отключают газ или мешалку и через 5 - 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне по-

тенциалов от 0,0 В до 0,85 В. Потенциал максимума анодного тока ртути равен (0,55 ± 0,05) В.

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

9.5.7 Операции по 9.5.4 - 9.5.6 повторяют 3 раза.

9.5.8 При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути менее 5 мм стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.5.1 - 9.5.7.

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

9.6 ВА измерения при анализе пробы

9.6.1 Помещают стаканчик с анализируемым раствором пробы, подготовленной по 8.5.1 и 8.5.2 в электролитическую ячейку.

Примечание:

ВА измерения при анализе пробы ***хлеба и хлебобулочных изделий*** проводят в растворе разбавленной серной кислоты.

ВА измерения при анализе пробы ***крупы, муки и мукомольно-крупянных изделий*** проводят в растворе разбавленной азотной кислоты.

9.6.2 Проводят последовательно операции по 9.5.4 - 9.5.7.

9.6.3 Если высота анодного пика ртути (потенциал пика плюс 0,55±0,05 В) будет превышать 200 мм, то необходимо изменить чувствительность прибора (загрубить) или уменьшить время электронакопления в соответствии с содержанием элемента в пробе (согласно таблице 3). Если высота анодного пика элемента будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электронакопления.

9.6.4 Выполняют последовательно операции по 9.5.4 - 9.5.7 в выбранных по 9.6.3. условиях.

9.6.5 Измеряют линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента.

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

Добавку следует вносить в малом объеме (не более 0,1 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации раствора.

Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации и чувствительность прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые условия ВА-измерения растворов, подготовленных проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий при различном содержании ртути

Содержание ртути, мг/кг	0,007 – 0,10	0,10 – 1,0
Навеска пробы, г	0,10 – 0,20	0,10 – 0,20
Время электронакопления, с	600	600 – 300
Концентрация АС ртути для добавки, мг/дм^3	0,1 или 0,5	0,5 или 5,0
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,015 – 0,02	0,02 – 0,03

9.6.7 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС ртути по 9.5.4 -9.5.6 три раза.

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

9.6.9 Выливают содержимое стаканчика в сборник для слива растворов ионов золота и ртути.

9.6.10 Промывают стаканчики бидистиллированной водой и прокаливают.

9.6.11 Операции по 9.6.1 - 9.6.10 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

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

Таблица 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

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, $C_{доб}$ мг/дм^3.	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора 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 элемента, расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

10.1.2 Результат единичного анализа, то есть результат каждого параллельного определения массовой концентрации ртути (X_i) в пробе рассчитывают по формуле (1):

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

где: X_i – массовая концентрация ртути в анализируемой пробе, мг/кг;

C_{AC} – концентрация аттестованной смеси ртути, из которой делается добавка к 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;

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 определений

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 предела повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	*Диапазон определяемых концентраций,* мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Критическая разность для четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}$
Ртуть	От 0,007 до 0,10 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,37 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,10 до 1,0 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,28 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (3)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (4)$$

10.2.2 За результат измерения массовой концентрации ртути в пробе принимают среднее арифметическое значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости.

10.2.3 При превышении предела повторяемости необходимо дополнительно получить еще один результат анализа резервной пробы. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных определений равен или меньше критической разности $CR_{0,95}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения критической разности $CR_{0,95}$ для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше $CR_{0,95}$, то в качестве окончательного результата может быть принята медиана трех результатов параллельных определений. При этом выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [10] 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 ре-

зультатов 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, предусматривающих его использование, 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 $\Delta_{Л} \leq \Delta$, (5)

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

± Δ – значения характеристики погрешности (показатель точности) настоящей методики выполнения измерений.

± $\Delta_{Л}$ – значение характеристики погрешности (показатель точности) результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \quad (6)$$

где δ - относительное значение показателя точности методики, приведенное в таблице 1.

Примечание 1 - Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \quad (7)$$

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

Примечание 2 – При представлении результатов анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа (параллельного определения), использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа).

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 повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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 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 арифметическое значение.

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

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

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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	От 0,007 до 0,10 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,10 до 1,0 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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 (ГСО анализируемых объектов, АС по МИ 2334-2002 [11]);
- 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.

Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

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 неудовлетворительным результатам.

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенной массе, необходимому для проведения измерений. Отобранную массу делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб.

Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

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 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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \quad (А.5)$$

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 Образцами для контроля являются рабочие пробы и рабочие пробы с введенной известной добавкой АС элемента.

А.4.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной про-

цедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.3 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 5.

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

С - величина добавки АС элемента.

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 с добавкой и в пробе без добавки 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:

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

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 равен показателю точности результатов измерений, при реализации методики в лаборатории

$$К = \Delta_П . \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

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:
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

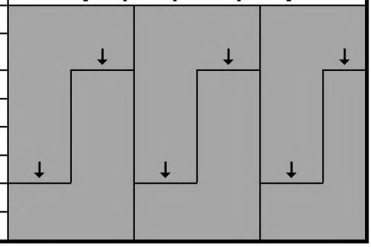
Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение ртути»**), в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

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		Раз-вертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Ме-шалка
	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** мА			
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**	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Эле-мент	Относительный предел повто-ряемости, r, %		Характеристика по-грешности, σ, %
1	**Hg**			

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

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

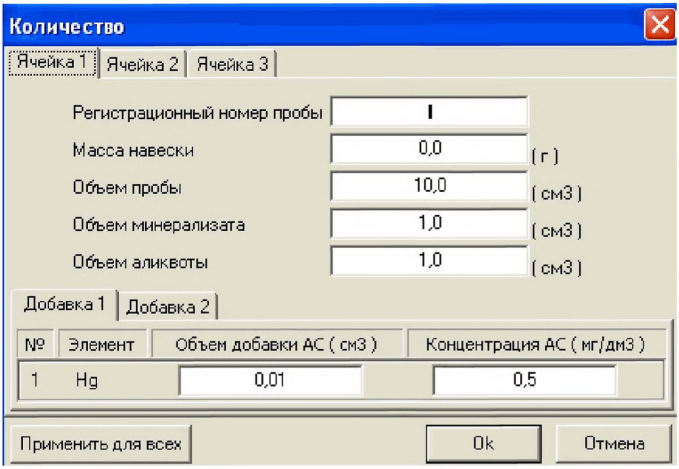
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 мг/дм^3. Запускают команду « **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.

Б.2. Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы» 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 зависимо-

стей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя» раздел «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, объем пробы и концентрацию добавки.

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.**

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

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ (с программным обеспечением DOS)

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

Б.3 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.

Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Hg»

Трасса Hg

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 – Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Накопительная Шаг - 4 Амплитуда – 0 Задержка 10 Задержка 1 - 0 Заполнение - 0 Потенциал - 0,0 I рез = 11 – 12 График разв.
1. Подготовка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	20 с Цикл мс 1: 0,000 200 2 : 0,000		Выкл.	Выкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	+0,850	Выкл.	Выкл.	Вкл.	
5. Накопление	60 с	0,00	Выкл.	Выкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	0,00	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+0,850	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - $1 \cdot 10^{-10}$ Производная – Выкл. Циклическая- Выкл. Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл. Фильтр – 15				Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.		
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Hg Потенциал +0,600 Зона [+/- мВ] 70						

Из команды «ВЫБОР» загружают «ФОН».

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути

В стаканчик наливают 8,0 – 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота (III) концентрации 100,0 $мг/дм^3$ (данный раствор является фоновым электролитом). Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду «ПУСК» и снимают 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку (команда «УСРЕДНЕНИЕ»).

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

Вносят в стаканчик с фоновым электролитом 0,01 $см^3$ аттестованного раствора ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

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

Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,5 $мг/дм^3$ 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 результатами введенной добавки и полученными результатами в ячейках составляет <30%, графитовый электрод считается пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Измерения при анализе пробы на содержание ртути

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной пробы или холостой.

Примечание:

ВА измерения при анализе пробы ***хлеба и хлебобулочных изделий*** проводят в растворе ***разбавленной серной кислоты.***

ВА измерения при анализе пробы ***крупы, муки и мукомольно-крупянных изделий*** проводят в растворе ***разбавленной азотной кислоты***.

Стаканчики с пробой, подготовленные для измерения по 8.5.1 и 8.5.2 настоящей методики помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

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

Например:

Масса навески	0,10 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,2

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

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

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

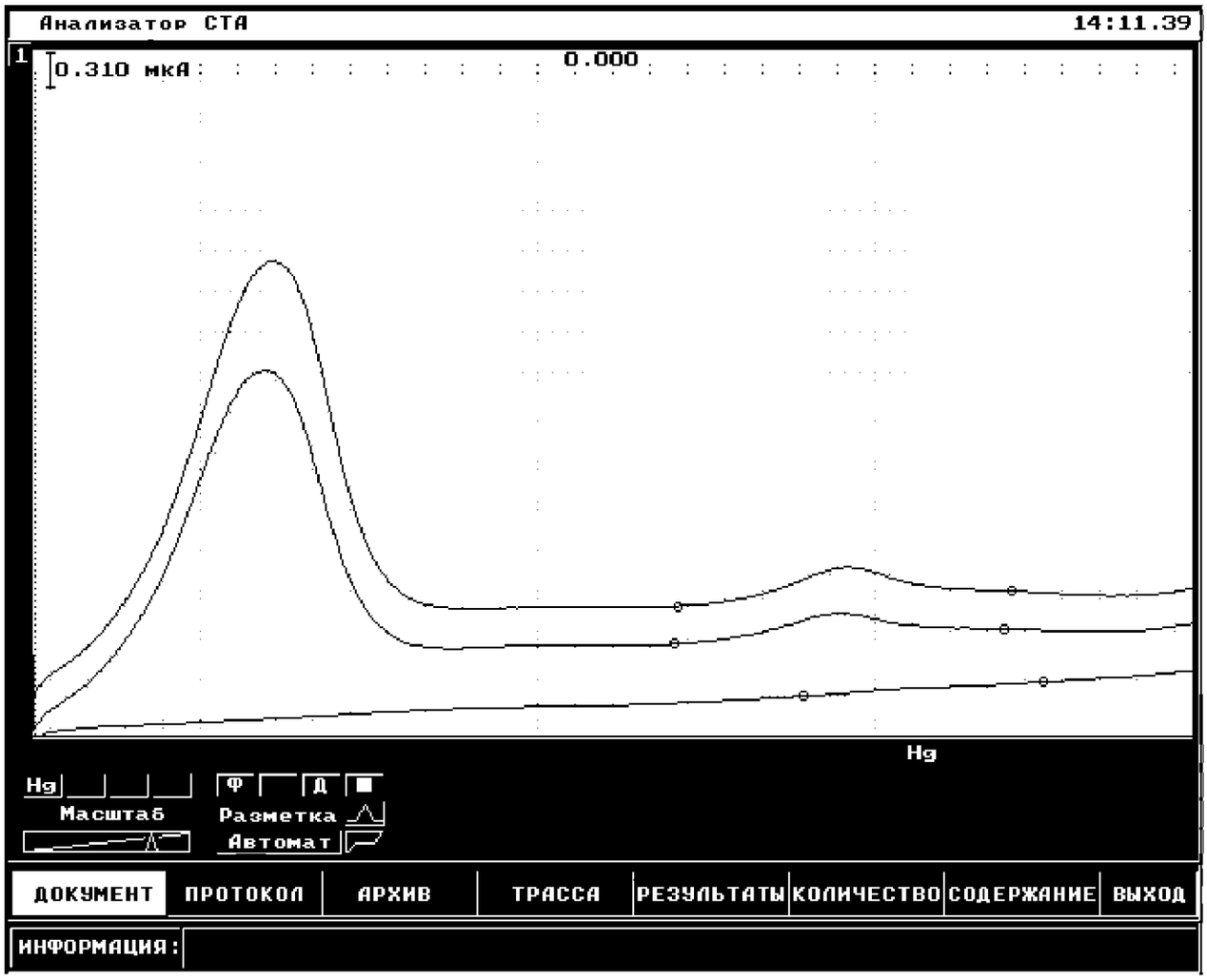


Рисунок 2. Вольтамперограмма ртути в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой стандартных растворов (3)

Приложение В

(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 64-1-3329. Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 $см^3$. 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 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные. Технические условия

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

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

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

[10] ТУ 2-037-150-86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

[11] МИ 2334-95 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[12] МИ 2335-95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – н.с. лаб.микропримесей Томского политехнического университете, ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Пикула Н.П.- метролог метрологической службы Томского политехнического университета, к.х.н., эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

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

Щукина Т.И. – н.с. НИЛ 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
ГОССТАНДАРТА РОССИИ

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

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

27.05.04 № 1035-37-104

На №

Томский Политехнический Университет
Проректору по научной работе,
профессору
В.А. Власову

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 ВНИИМС В.А. Сковородников

Исп. Зенкова Т.А.
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.

Порядковый номер регистрации	Информационные данные				
	Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	ФР.1.31.2004.01320			
	Регистрационный код МВИ по отраслевому реестру				
	Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/138 Мука, крупа, хлеб, хлебобулочные и мукомольно-крупяные изделия. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути			
	Назначение МВИ (с указанием объекта контроля)	Анализ проб муки, крупы, хлеба, хлебобулочных и мукомольно-крупяных изделий			
	Измеряемая величина	Массовая концентрация ртути, мг/кг			
	Метод измерения	Инверсионная вольтамперометрия			
	Пределы измерения	От 0,007 до 1.0 включ.			
	Пределы относительной погрешности измерений	Элемент и диапазон измерений, 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 0,007 до 0,1 включ.	12	18	40
		Св. 0,1 до 1,0 включ.	9	13	30
	Организация-разработчик МВИ Адрес, телефон	НИЛ микропримесей Томского политехнического университета и ООО «ВНПФ «ЮМХ» 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, Химико-технологический факультет Томского политехнического университета, НИЛ №506 тел/факс (382-2) 563-860, 563-572; E-mail: microlab@tpu.ru			
	Организация, проводившая аттестацию МВИ или метрологическую экспертизу проекта ГОСТ (или другого нормативного документа). Адрес, телефон	Переаттестация и метрологическая экспертиза проведена аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета (аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01) с согласованием свидетельств в ФГУ «Томский ЦСМ» 634050, Россия, г.Томск-50, пр.Ленина, 30, Химико-технологический факультет Томского политехнического университета, метрологическая служба ТПУ, НИЛ №506 тел/факс (382-2) 563-860, 563-572; E-mail: microlab@tpu.ru			
	Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГМНЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	**СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ** № 08-47/138 от 5 апреля 2004 г.			

gost.e-ecolog.ru