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

(регистрационный код KZ.07.00.00703 - 2007)

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

(регистрационный код ФР.1.31.2005.01453)

МУ 08-47/168

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

НАПИТКИ АЛКОГОЛЬНЫЕ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫЕ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

ТОМСК – 2006

gost.e-ecolog.ru

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

№ 08-47/168

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ», регламентированная в МУ 08-47/168 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

НАПИТКИ АЛКОГОЛЬНЫЕ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫЕ.
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

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

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Ртуть	От 0,0005 до 0,01 включ.	13	18	36
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	11	15	30

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Ртуть	От 0,0005 до 0,01 включ.	$0,36 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	$0,31 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 27 октября 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической службы ТПУ
Н.П.Пикула
« 27 » октября 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ
Е.Н.Рузаев
« » октября 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии ФГУ «Томский ЦСМ»
М.М.Чухланцева
« » октября 2004 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
В.А.Власов
« » октября 2004 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
Г.Б.Слепченко
«27» октября 2004 г

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
«____» октября 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____Г.Б.Слепченко
«27» октября 2004 г.

МУ 08-47/168
(по реестру метрологической службы)

НАПИТКИ АЛКОГОЛЬНЫЕ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

взамен МУ 08-47/037

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ
_____Н.П.Пикула
«27» октября 2004 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/168) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации ***ртути*** при анализе проб напитков алкогольных (крепленые, сухие вина, коньяк, водка и др.) и безалкогольных (соки, компоты и др.) и устанавливает порядок определения массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,1 мг/дм^3 включительно (или мг/кг – для напитков с плотностью, значительно отличающейся от 1,0 г/см^3).

При содержании в пробах напитков железа более 15,0 мг/дм^3 требуется или разбавление пробы, или маскировка железа (путем комплексообразования или др.), или его отделение.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации ртути, устраняются путем разложения органической матрицы пробы азотной кислотой и перекисью водорода.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315–97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 177–88 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 816–91 Компоты. Технические условия

ГОСТ 937–91 Консервы. Сок томатный. Технические условия

ГОСТ 2156–76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212–76 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 7190–93 Изделия ликеро–водочные. Общие технические условия

ГОСТ 7208–93 Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Общие 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 16366–78 Соки плодовые и ягодные с мякотью. Технические условия

ГОСТ 17435–72 Линейки чертежные. Технические условия

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

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

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

ГОСТ 28188–89 Напитки безалкогольные. Общие технические условия

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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 51158–98 Вина игристые. Общие технические условия

ГОСТ Р 51159–98 Напитки винные. Общие технические условия

ГОСТ Р 51165–98 Российское шампанское. Общие технические условия

ГОСТ Р 51174–98 Пиво. Общие технические условия

ГОСТ Р 51283–99 Вина медовые. Общие технические условия

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

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

3 Метод измерений

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

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений раствора после предварительной подготовки пробы.

Предварительная подготовка проб напитков алкогольных и безалкогольных для определения массовой концентрации ртути основана на переводе всех форм ртути в двухвалентную ртуть при добавлении концен-

трированной азотной кислоты и пероксида водорода в процессе разложения органической матрицы пробы (рисунок 1).

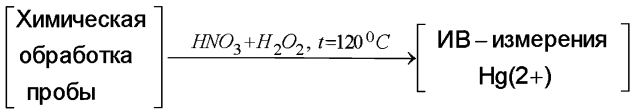


Рисунок 1. Основные этапы пробоподготовки при анализе проб напитков алкогольных и безалкогольных

Общая схема анализа методом ИВ состоит из следующих этапов:

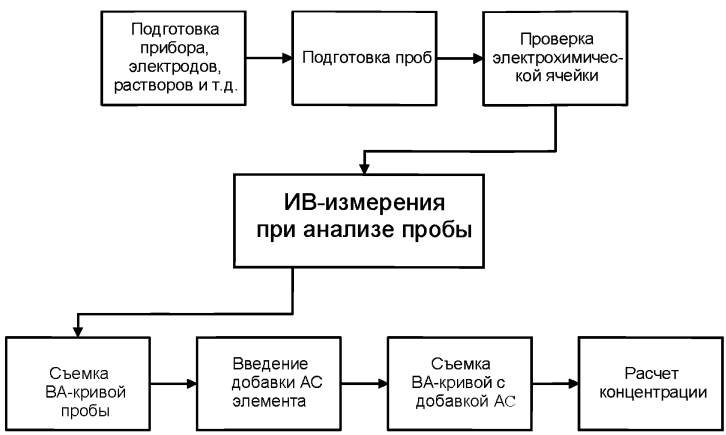


Рисунок 2. Основные этапы анализа проб напитков методом ИВ

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном золотографитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлоридсеребряного электрода (ХСЭ), в течение заданного времени электролиза 5 – 15 мин. Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика на вольтамперограмме проводят при линейно–меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути в растворе фонового электролита (растворе азотной кислоты) равен (0,60 ± 0,05) В (рисунок 3 приложение Б).

Массовую концентрацию ртути в пробе определяют методом добавок аттестованных смесей ртути.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути при анализе напитков алкогольных и безалкогольных 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/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Ртуть	От 0,0005 до 0,01 включ.	13	18	36
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	11	15	30

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

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.

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов.

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

Помещение должно быть оборудовано приточно–вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

➢ 5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производит химик–аналитик, владеющий 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

Выполнение измерений на анализаторе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

6 Отбор И ХРАНЕНИЕ проб

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции с учетом технических условий на соответствующий объект анализа. Например, по ГОСТ 28188 – напитки безалкогольные, по ГОСТ Р 51159 – напитки винные, по ГОСТ 16366 – соки плодовые и ягодные с мякотью и др.

Для анализа используют две параллельные пробы и одну холостую пробу.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

➢ 7.1 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование

7.1.1 Полярограф (РА–2, ПУ–1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф–203 [1];

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

Полярограф или анализатор должен быть снабжен электролитической ячейкой или датчиком, в состав которой входят:

- ❖ Электроды:

индикаторный электрод – золотографитовый на основе графита (пропитанного смесью парафина и полиэтилена), нанесение пленки золота на торец графитового электрода происходит непосредственно из анализируемого раствора *(«in situ»)*;

электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный раствором хлорида натрия и калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- ❖ Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
- ❖ Приспособления для перемешивания раствора – магнитная мешалка, тефлоновая или стеклянная трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа, или вибрация индикаторного электрода в датчике.

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

7.1.3 Дозаторы пипеточные типа ДП–1–50 или ДП–1–1000 с дискретностью установки доз от 0,01 до 1,00 см^3 с погрешностью дозирования объема не более 2,5 %.

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

7.1.5 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).

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

7.1.7 Аппарат для дистилляции воды АСД–4 по ГОСТ 28165 или [3].

7.1.8 Щипцы тигельные [4].

7.1.9 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

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

7.1.11 Фильтры обеззоленные [5] .

7.1.12 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.1.13 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 Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/$см^3$.

Например, ГСО 3497–86, ГСО 8004–93 (9К–1), ГСО 7263–96, МСО 0028:1998 – стандартные образцы состава растворов ртути концентрацией 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/$см^3$ или 100 мг/$дм^3$.

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 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 [7].

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 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: +0,85 В;
- ❖ скорость линейного изменения потенциала 30 – 40 мВ/с;
- ❖ чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- ❖ время электролиза 1 – 15 мин (в зависимости от содержания элемента в пробе).

➢ 8.2 Подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают натрием двууглекислым (питьевая сода), а затем 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 или в

комплексе пробоподготовки «Темос–Эспресс» при температуре 400 °С – 500 °С в течение 20 – 30 мин.

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 раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получают аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 2 мм при максимально используемой чувствительности прибора и времени накопления).

- 8.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода ЗГЭ

Золотографитовый электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 – 5 мм. Перед работой электрод шлифуют на фильтре. При проведении измерений массовой концентрации ртути одновременно проводят электрохимическое нанесение пленки золота на торец графитового электрода непосредственно из анализируемого раствора (*"in situ"*). Для этого в 10 $см^3$ анализируемого раствора добавляют 0,10 см3 концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) концентрации 100 $мг/дм^3$; опускают электроды – ГЭ, ХСЭ; задают значение потенциала 0,00 В и проводят электролиз в течении 1 – 5 мин при перемешивании раствора. ЗГЭ хранят в сухом виде.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

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

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе хлорида калия для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором хлорида калия не реже одного раза в неделю.

После выполнения измерений ХСЭ хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

8.3.3 Проверку работы индикаторного золотографитового 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 мг/см^3 = 1000,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ртути концентрации 1000,0 мг/дм^3 и 2 – 3 см^3 концентрированной азотной кислоты, 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 концентрированной 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 туда же 2 – 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор ртути устойчив в течение 6 месяцев.

8.2.2 Аттестованные смеси растворов определяемых элементов готовят согласно МИ 2334 [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 согласно таблицы 2.

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

Таблица 2 – Приготовление аттестованных смесей ртути

Элемент	Концентрация исходного раствора для приготовления	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного раствора (АС)	Срок хранений, дней

	АС, мг/дм^3					
Ртуть	100,0 10,0 10,0 1,0	2,50 2,50 0,50 1,00	25,0 25,0 10,0 10,0	10,00 1,00 0,50 0,10	АС–1 АС–2 АС–3 АС–4	30 15 5 1

8.2.3 Раствор хлорида натрия или калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (5,84 ± 0,01) г хлорида натрия или (7,46 ± 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.

8.2.4 Азотную кислоту (марки х. ч.) перегоняют. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота концентрации 12,0 моль/дм^3.

8.2.5 Приготовление раствора фонового электролита (раствор азотной кислоты)

В стакан, подготовленный для проведения измерений, с помощью пипетки или дозатора вносят 10,0 см^3 бидистиллированной воды, 0,10 см^3 азотной кислоты молярной концентрации 12,0 моль/дм^3, 0,04 см^3 раствора ионов золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3;

Раствор фонового электролита готовят ежедневно непосредственно перед проведением анализа.

➢ 8.5 Подготовка проб

Для анализа берут две параллельные и одну холостую пробы.

8.5.1 Подготовка проб ***алкогольных и безалкогольных напитков*** для анализа при определении концентрации ртути включает в себя «мокрое» окисление.

«Мокрое» окисление проводится следующим образом:

Пробу анализируемого напитка объемом 0,5 – 5,0 см^3, взятую с помощью пипетки или дозатора с точностью 0,010 см^3, помещают в кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 см^3, добавляют 0,5 – 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты. Стаканчик накрывают крышкой, в углубление крышки наливают бидистиллированную воду, затем стаканчик помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос–Экспресс» с температурой 80 °С – 100 °С на 20 – 30 мин и выдерживают до полного осветления пробы. Воду в крышке меняют по мере нагревания. Увеличивают температуру нагревания до 120 °С – 130 °С и добавляют 1,6 см^3 раствора перекиси водорода массовой концентрации 30 % в течении 60 – 90 мин (порциями по 0,4 см^3 через 10 – 15 мин). Воду в крышке меняют через каждые 5 – 7 мин.

Стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки, конус крышки ополаскивают бидистиллированной водой над стаканчиком (так, чтобы вода сливалась в стаканчик с пробой). Добавляют в стаканчик 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) массовой концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Доводят объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$.

Проба готова к проведению ИВ измерений.

8.5.2 Подготовку «холостой» пробы проводят аналогично 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 ИВ измерений массовой концентрации ртути в анализируемой пробе напитков выполняют следующие операции:

– проверку электрохимической ячейки на чистоту;

– регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) ртути в растворе подготовленной пробы;

– регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) ртути в растворе с введенной добавкой АС ртути.

Величины аналитических сигналов (анодных пиков) ртути пропорциональны массовой концентрации ртути. Значение потенциала анодного пика ртути в выбранных условиях составляет (0,60 ± 0,05) В относительно ХСЭ.

Регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы рекомендованного объема ($V_{пр}$) и раствора подготовленной пробы с добавкой аттестованной смеси ртути выполняют при одних и тех же режимах работы прибора до получения не менее трех воспроизводимых вольтамперограмм.

ИВ измерения массовой концентрации ртути проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации, Паспортом на прибор или по приложению Б и инструкции (***для анализатора СТА***).

При проведении анализов проб алкогольных и безалкогольных напитков для определения массовой концентрации ртути методом ИВ на ***универсальном полярографе*** выполняют следующие операции:

➢ 9.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электрода на чистоту

9.2.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота массовой концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку или датчик.

9.2.2 В стаканчик с раствором фонового электролита опускают индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения, устанавливают потенциал 0,85 В на 30 – 60 с.

9.2.3 Устанавливают чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм и потенциал 0,0 В и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов от 0,0 В до 0,85 В без электрохимического накопления.

9.2.4 Если наклон вольтамперограммы фонового электролита более 45 град, индикаторный электрод (графитовый) зачищают. При нарушении плавного вида кривой необходимо сменить раствор.

9.2.5 Если на вольтамперограмме фиксируется острый пик в области потенциалов от 0,20 В до 0,30 В, это указывает на попадание ионов серебра из электрода сравнения. В этом случае принимают меры против проникновения ионов серебра в раствор или (что проще) изменяют потенциал накопления на более положительный: 0,20 В.

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

9.2.7 Включают газ, магнитную мешалку или вращение электрода и проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 5–15 мин при перемешивании раствора.

9.2.8 По окончании электролиза отключают газ, мешалку или вращение электрода и через 5 – 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 до 0,85 В. Потенциал максимума анодного тока ртути равен (0,60 ± 0,05) отн. ХСЭ.

9.2.9 Останавливают потенциал при 0,80 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода в течение 20 с (при перемешивании раствора, если предусмотрено аппаратурой).

9.2.10 Операции по 9.2.7 – 9.2.9 повторяют три раза.

9.2.11 При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути менее 2 мм стаканчик, раствор фонового электролита и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.2.1 – 9.2.9.

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

- 9.3 ИВ–измерения для определения концентрации ртути в анализируемой пробе

Для измерения берут две параллельные пробы и холостую пробу, подготовленные по 8.5.

9.3.1 Стаканчик с анализируемым раствором, приготовленным по 9.3, помещают в датчик. Опускают электроды и устанавливают потенциал 0,0 В.

9.3.2 Повторяют последовательно операции по 9.2.7 – 9.2.9 три раза.

9.3.3 Если высота анодного пика ртути (в области от 0,50 до 0,80 В) будет превышать 200 мм, то необходимо изменить чувствительность прибора (загрубить) или уменьшить время электролиза в соответствии с содержанием элемента в пробе. Если высота анодного пика ртути будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электролиза.

9.3.4 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента.

9.3.5 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.

Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации, чувствительности прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм ртути

Диапазон определяемых концентраций элемента мг/дм^3	0,0005... 0,005	0,005...0,01	0,01 ... 0,1
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы, А/мм	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Пробу разбавить до рекомендуемых определяемых концентраций и использовать условия предыдущих столбцов
Концентрация АС для добавок, мг/дм^3	0,1	0,10...0,5	
Рекомендуемый объем добавки, см^3	0,01...0,02	0,01...0,04	
Объем пробы, см^3	5 – 10	0,5 – 1,0	

9.3.6 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС ртути по 9.2.7 – 9.2.9 три раза.

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

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

9.3.9 Промывают стаканчик бидистиллированной водой, кварцевый стаканчик прокаливают.

9.3.10 Операции по 9.3.1 – 9.3.9 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

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

Таблица 4 – Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

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

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании универсального полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/дм^3) проводят по 10.1.

При использовании вольтамперометрического анализатора СТА (приложение Б, Инструкция) в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/дм^3) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

➢ 10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

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

$$X'_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр}}, \text{ где} \qquad (1)$$

X'_i – содержание ртути в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация аттестованной смеси ртути, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки аттестованной смеси ртути, см^3;

I_1 – величина аналитического сигнала ртути в анализируемой пробе, мкА;

I_2 – величина аналитического сигнала ртути в пробе с добавкой, мкА;

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

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб и «холостой» пробы, получают соответственно значения X'_1, X'_2 и $X_{хол}$.

10.1.4 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают реальное содержание ртути в пробе.

$$X_i = X'_i - X_{хол}. \quad (2)$$

Получают соответственно X_1 и X_2.

➢ 10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 5.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r* *
Ртуть	От 0,0005 до 0,01 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{X}$	$0{,}47 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ – 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 рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

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

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 [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 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/дм^3 , P=0,95

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_Л \leq \Delta$,

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

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

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

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

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

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

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

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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

– оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

➢ 12.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

– при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;

– при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335–2003 [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 лабо-

ратории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725–6 или по МИ 2335–2003.

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

12.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Проверка ПРИЕМЛЕМОСТИ результатов измерений для двух лабораторий

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

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Ртуть	От 0,0005 до 0,01 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$

	Св. 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ – 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

(рекомендуемое)

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 [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. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (A.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 5.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (A.2)$$

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

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

При повторном превышении предела повторяемости процедуру

анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, 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 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 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:

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

$\overline{X}^{/}$ – 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

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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:

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

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 концентра-

цией 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:

$$Кк \le К. \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (программное обеспечение DOS)

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

В.1 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлоридсеребряный (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 colspan="5">1 – Вкл. 2 – Вкл. 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
I рез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>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 100 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 ФО-На 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**.

➢ В.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути

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

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

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

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,50

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

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

➢ В.3 Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Пробы, подготовленные для измерения по 8.5 настоящей методики и «холостая» проба 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 Hg выходят из меню действий по пробе и входят в меню «**ДОБАВКА**». Заполняют таблицу "**КОЛИЧЕСТВО**" в меню действий «**ДОБАВКА**».

Например:

Масса навески	0,00 [г]
Объем пробы	2,00 [$см^3$]
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,02	0,10

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ртути с такими параметрами в каждую ячейку и запускают команду, нажав "**ПУСК**" в меню действий «**ДОБАВКА**».

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).

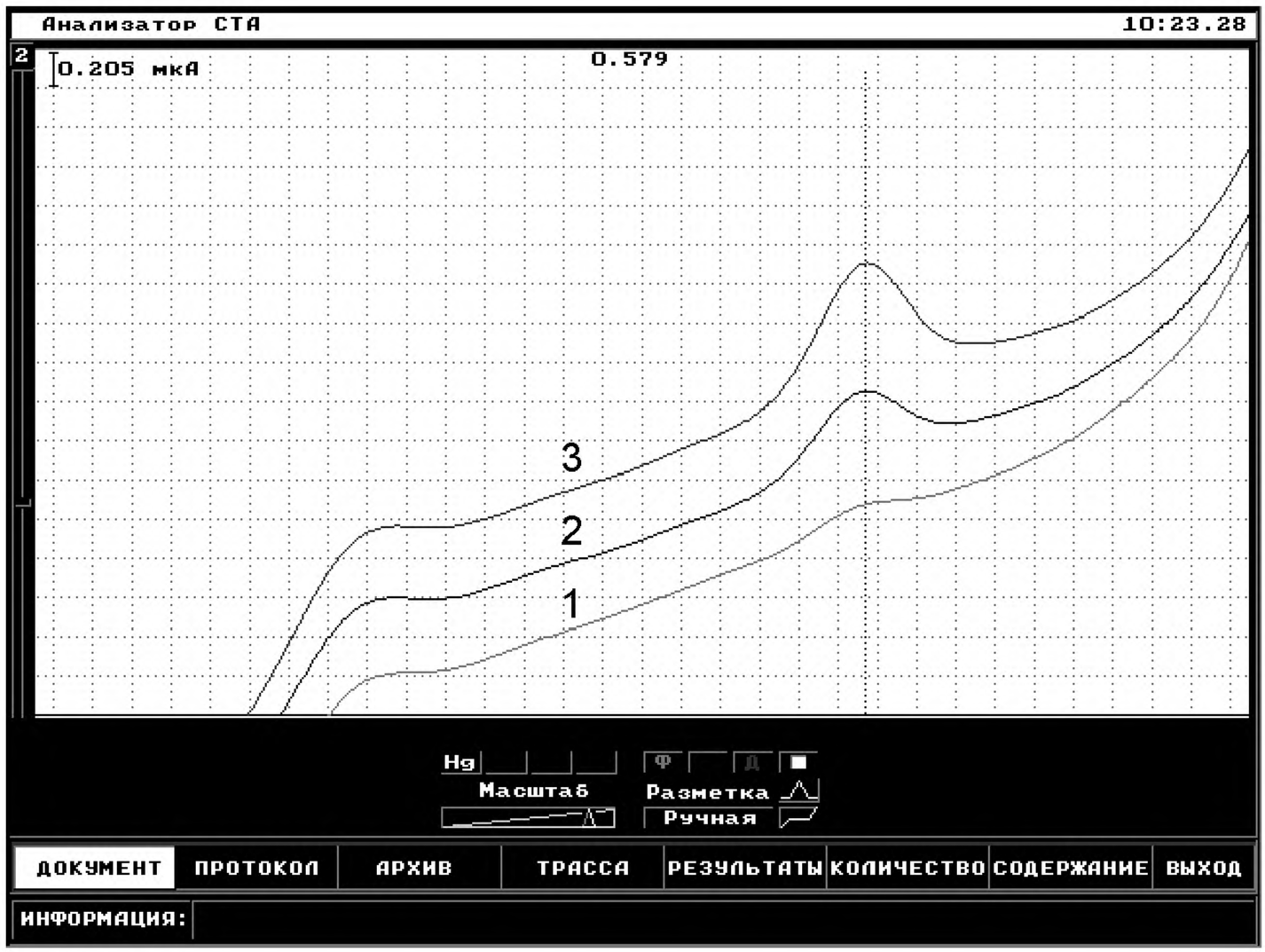


Рисунок 3. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

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. 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 бидистиллированная. 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] МИ 2335–2002 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

ИНСТРУКЦИЯ

выполнение измерений массовой концентрации ртути с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

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

➢ 1 Подготовка проб алкогольных и безалкогольных напитков

Для анализа берут 2 параллельных и одну холостую пробы или 2 параллельных и одну резервную пробы. Подготовку проб проводят в зависимости от объекта анализа.

1.1 **«Мокрое» окисление**:

Пробу анализируемого напитка объемом 0,5 – 5,0 $см^3$, взятую с помощью пипетки или дозатора с точностью 0,010 $см^3$, помещают в кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 $см^3$, добавляют 0,5 – 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчик накрывают крышкой, в углубление крышки наливают бидистиллированную воду, затем стаканчик помещаю на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос–Экспресс» с температурой 80 °С – 100 °С на 20 – 30 мин и выдерживают до полного осветления пробы. Воду в крышке меняют по мере нагревания. Увеличивают температуру нагревания до 120 °С – 130 °С и добавляют 1,6 $см^3$ раствора перекиси водорода массовой концентрации 30 % в течении 60 – 90 мин (порциями по 0,4 $см^3$ через 10 – 15 мин). Воду в крышке меняют через каждые 5 – 7 мин.

1.2 Стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки, конус крышки ополаскивают бидистиллированной водой над стаканчиком (так, чтобы вода сливалась в стаканчик с пробой). Добавляют в стаканчик 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) массовой концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Доводят объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$.

Проба готова к проведению ИВ измерений.

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

➢ 2. Выполнение измерений массовой концентрации ртути

Состав электрохимической ячейки:

❖ Электроды:

индикаторный электрод – золотографитовый на основе графита (пропитанного смесью парафина и полиэтилена), нанесение пленки золота на торец графитового электрода происходит непосредственно из анализируемого раствора *(«in situ»)*;

электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный раствором хлорида натрия и калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

❖ Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;

❖ Приспособления для перемешивания раствора – тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа, или вибрация индикаторного электрода в датчике.

2.1. 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.

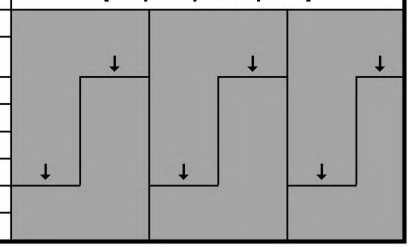
Трасса

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** 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**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Hg**	**36**		**36**

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

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»).

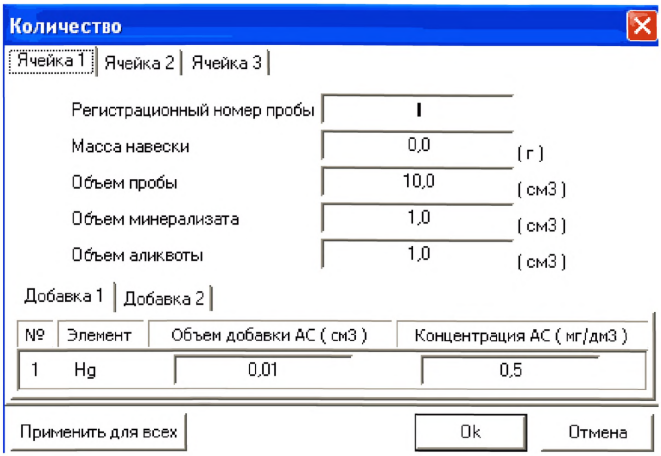
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

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 результатов 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.

2.2. 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 разделам 1.1 и 1.2 Инструкции «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. «Руково-

дство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя» раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС 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: объем пробы и концентрацию добавки.

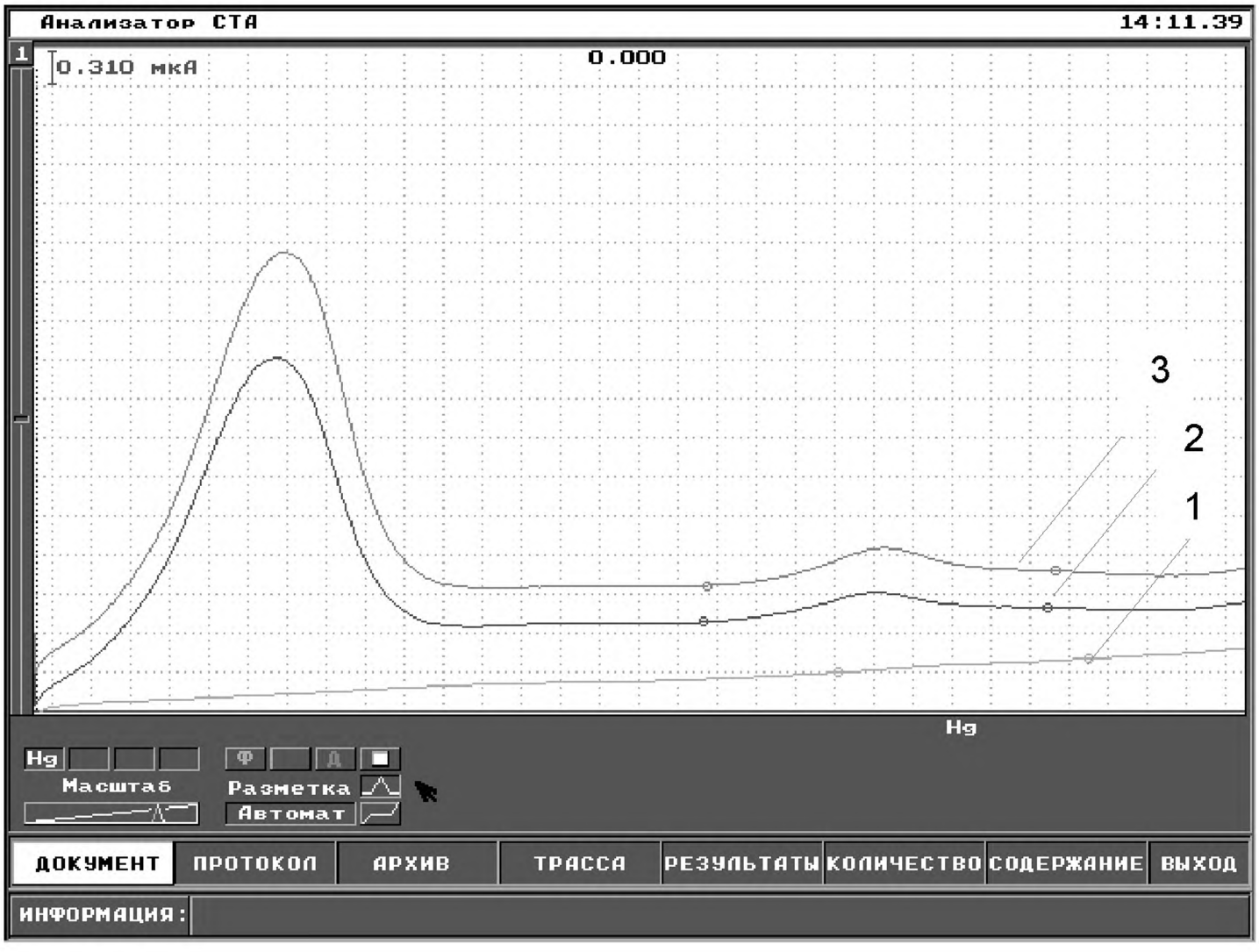
Нажимают кнопку – **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

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** (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).



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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Захарова Э.А. – к.х.н., с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Слепченко Г.Б. – с.н.с., к.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).

ВНИИМС

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
Office.vniims@g23.relcom.ru
http:\www.vniims.ru

9.02.05 № 103.5-37-22

На №

Проректору по НР ТПУ
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

<table>
<tr><td>Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру</td><td colspan="5">ФР.1.31.2005.01453</td></tr>
<tr><td>Регистрационный код МВИ по отраслевому реестру</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td>Обозначение и наименование документа на МВИ</td><td colspan="5">МУ 08-47/168
Напитки алкогольные и безалкогольные.
Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути
Взамен МУ 08-47/037</td></tr>
<tr><td>Назначение МВИ (с указанием объекта контроля)</td><td colspan="5">Анализ проб напитков алкогольных и безалкогольных</td></tr>
<tr><td>Измеряемая величина</td><td colspan="5">Массовая концентрация ртути, мг/дм^3</td></tr>
<tr><td>Метод измерения</td><td colspan="5">Инверсионная вольтамперометрия</td></tr>
<tr><td>Пределы измерения</td><td>Ртуть</td><td colspan="4">От 0,0005 до 0,1 включ.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Пределы относительной погрешности измерений</td><td colspan="2">Диапазон измерений, мг/дм^3</td><td>$\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %</td><td>$\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %</td><td>$\delta$, %</td></tr>
<tr><td colspan="2">От 0,0005 до 0,01 включ.</td><td>13</td><td>18</td><td>36</td></tr>
<tr><td colspan="2">Св. 0,01 до 0,1 включ.</td><td>11</td><td>15</td><td>30</td></tr>
<tr><td>Организация-разработчик МВИ
Адрес, телефон</td><td colspan="5">НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, 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</td></tr>
<tr><td>Организация, проводившая аттестацию МВИ или метрологическую экспертизу проекта ГОСТ (или другого нормативного документа).
Адрес, телефон</td><td colspan="5">Аттестация 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»</td></tr>
</table>

Перечень аттестованных **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК**
количественного химического анализа

	Объект анализа	Компонент	Нормативный документ
ЭКОЛОГИЯ	**Вода природная, питьевая, очищенная сточная**	**Zn, Cd Pb, Cu**	**08-47/163, ГОСТ Р 52180,** ПНД Ф 14.1:2:4.236-07 ФР.1.31.2004.01219
		Mn, Bi, Sb	**08-47/174,** ФР.1.31.2005.01632
		Hg	**08-47/162,** ФР.1.31.2005.01450
		As	**08-47/176,** ФР.1.31.2005.01553
		Ni	**08-47/187** ФР.1.31.2005.01811
		Фенол	**08-47/189** ФР.1.31.2005.01919, ПНД Ф 14.1:2:4.18-95 (издание 2007 г.)
		Анилин	**08-47/147,** ФР.1.31.2004.01077
	Воды питьевые, минеральные природн.столовые, лечебно-столовые	**Se**	**08-47/082, ГОСТ 52315,** Р.1.31.2001.00235
		Ag	**08-47/161,** ФР.1.31.2004.01323
		Нитрат-ионы	**08-47/178,** ФР.1.31.2005.01634
	Почвы	**Zn, Cu, Cd, Pb**	**08-47/152,** ФР.1.31.2004.01216
		Hg, Fe, As, Ni, Cr	**на стадии разработки**
	Воздух рабочей зоны и атмосферный возд. нас. мест	**Zn, Cd, Pb, Cu, Ni**	**08-47/143,** ФР.1.31.2004.01073
ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ	**Продукты пищевые и продовольственное сырье** *(плоды, овощи, мясо, мясопродукты, яйцо, рыба, морепродукты, молоко и молочные продукты, зерно (семена), крупа, хлеб, мукомольно – крупяные и хлебобулочные, кондитерские изделия, жиры, маргарины, масла и др., напитки алкогольные и безалкогольные, чай, кофе, какао, сахар, соль)*	**Zn, Cd, Pb, Cu**	**08-47/136, ГОСТ Р 51301,** ФР.1.31.2005.01637
		As	**08-47/175, ГОСТ Р 51962,** ФР.1.31.2005.01552
		Se	**08-47/132,** ФР.1.31.2003.00935
		Йод	На стадии разработки
	Напитки безалког., воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная	**Йод**	**08-47/112,** ФР.1.31.2001.00214, Изм.1, 2004г.
	Напитки алкогольные и безалкогольные	**Hg**	**08-47/168, ГОСТ Р 51823,** ФР.1.31.2005.01453
	Алког. и безалког. напитки, Питьевые и минеральные воды	**Fe, As**	**08-47/078,** ФР.1.31.2001.00236
	Напитки алкогольные	**Co**	**08-47/155,** ФР.1.31.2004.01113
		Ni	**08-47/156,** ФР.1.31.2004.01114
	Молоко и молочные продукты	**Co**	**08-47/157,** ФР.1.31.2004.01115
		Левомицетин	**08-47/086,** ФР.1.31.2001.00238, Изм.1,
		Hg	**08-47/160,** ФР.1.31.2004.01118
		Йод	**08-47/149,** ФР.1.31.2004.01110

	Объект анализа	Компонент	Нормативный документ
	Соки, напитки овощные и фруктовые, детского питания	**Sn, Pb**	**08-47/154,** ФР.1.31.2004.01218
		Витамин С	**08-47/113,** ФР.1.31.2001.00251, Изм.1,
	Прод.детского питания, соки, фрукты, ягоды и вит.преп-ты	**Вит. B_1**	**08-47/164,** ФР.1.31.2005.01551
		Вит. B_2	**08-47/144,** ФР.1.31.2004.01074
	Овощи, фрукты и продукты их переработки	**As, Hg**	**08-47/158,** ФР.1.31.2004.01116
	Продукты консервированные	**Sn, Pb**	**08-47/169,** ФР.1.31.2005.01454
	Рыба и рыбопродукты	**Hg**	**08-47/167,** ФР.1.31.2005.01452
	Мясо и мясопродукты		**08-47/196,** ФР.1.31.2006.02272
	Яйцо. Мясо и прод.их перер.	**Левомицетин**	**08-47/106,** ФР.1.31.2001.00250, Изм.1,
	Жировые продукты (масла растит. и прод. их перераб. маргарин, майонез, масла животн., сливоч. масло, жиры)	**Fe, As**	**08-47/077,** ФР.1.31.2001.00237,Изм.1,
		Ni	**08-47/188,** ФР.1.31.2005.01918
	Мука, крупа, хлеб, хлебобулочные и мукомольно-крупяные изделия	**Hg**	**08-47/138,** ФР.1.31.2004.01320
		Витамин В1	**08-47/204,** ФР.1.31.2007.03910
КОРМА	**Комбикорма** и продукты переработки	**As**	**08-47/150,** ФР.1.31.2004.01111
	Корма, витаминные подкормки, премиксы	**Вит. B_2**	**08-47/088,** ФР.1.31.2001.00247
		Вит. B_1	**08-47/089,** ФР.1.31.2001.00248, Изм.1, 2004
ТОВАРЫ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ	**Косметические преп. и средства декоративной косметики** (тушь, помада, крем, тени и т.д.)	**Zn, Cd, Pb, Cu**	**08-47/151,** ФР.1.31.2004.01112
		Hg	**08-47/159,** ФР.1.31.2004.01117
	Детские игрушки	**Cd, Pb, Sb, Se, As, Hg**	**08-47/145,** ФР.1.31.2004.01075
	Посуда и посудохозяйственные товары	**As, Zn, Cu, Cd, Pb**	**08-47/146,** ФР.1.31.2004.01076, Изм.1, 2004
	Средства гигиены полости рта (зубные пасты, эликсиры и т.д.)	**Zn, Cd, Pb, Cu, Hg**	**08-47/084,** ФР.1.39.2001.00253, Изм.1, 2004
	Бензины автомобильные	**Pb**	**08-47/114,** ФР.1.31.2001.00252
БАД	**Биологически Активные Добавки (БАД)**	**Вит.С, Вит. B_1 Вит. B_2, Вит. Е Кверцетин**	**08-47/141,** ФР.1.31.2004.01071
		Zn, Cd,Pb, Cu Se, As, Fe	**08-47/142,** ФР.1.31.2004.01072
		Йод	**08-47/177 ,** ФР.1.31.2005.01554

© ООО «Внедренческая научно–производственная фирма «ЮМХ»
(3822) 563–860, 563–572,
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru