МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33021— 2014

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Определение массовой доли мышьяка методом атомной абсорбции с генерацией гидридов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 октября 2014 г. № 71-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ISO 3166) 004—97	Код страны по МК (ISO 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 июля 2016 г. № 786-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33021—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт разработан на основе методики выполнения измерений МВИ.МН 2922—2008 «Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка в парфюмерно-косметической продукции методом атомной абсорбции с генерацией гидридов», аттестованной Белорусским государственным институтом метрологии (свидетельство об аттестации № 481/2008 от 24 июня 2008 г.)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов . . . 2
5.1 Требования безопасности . . . 2
5.2 Требования к квалификации операторов . . . 3
6 Условия проведения измерений . . . 3
7 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы, реактивы . . . 3
8 Подготовка к проведению измерений . . . 4
8.1 Отбор проб . . . 4
8.2 Подготовка лабораторной посуды . . . 4
8.3 Приготовление растворов . . . 4
8.4 Подготовка проб к измерениям . . . 5
8.5 Минерализация и приготовление раствора пробы и контрольного раствора . . . 5
8.6 Разбавление растворов . . . 6
8.7 Приготовление промежуточных и градуировочных растворов мышьяка . . . 7
8.8 Кондиционирование растворов . . . 7
8.9 Подготовка спектрометра к работе и выбор условий проведения измерений . . . 7
9 Порядок проведения измерений . . . 8
9.1 Градуировка . . . 8
9.2 Проведение измерений растворов проб и контрольных растворов . . . 8
10 Обработка результатов измерений . . . 9
10.1 Расчет коэффициента разбавления . . . 9
10.2 Расчет массовой доли элемента в пробе . . . 9
10.3 Окончательный результат измерений . . . 9
11 Обработка результатов . . . 10
11.1 Форма представления результата измерения с использованием погрешности . . . 10
11.2 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием предела измерений . . . 10
11.3 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием верхней границы диапазона измерений . . . 10
12 Метрологические характеристики . . . 10
13 Контроль точности результатов измерений . . . 10
13.1 Оперативный контроль точности результатов измерений, производимый в ходе градуировки и измерений растворов проб . . . 10
13.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости . . . 11
13.3 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . . 11
13.4 Контроль точности . . . 11
13.5 Контроль стабильности результатов измерений . . . 11

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Определение массовой доли мышьяка методом атомной абсорбции с генерацией гидридов

Perfume and cosmetic products.
Determination of mass fraction of arsenic by hydride generation atomic absorption method

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод атомной абсорбции с генерацией гидридов для определения массовой доли мышьяка в парфюмерно-косметической продукции.

Диапазон измерений массовой доли мышьяка составляет от 0,20 млн$^{-1}$ (мг/кг) до 25,00 млн$^{-1}$ (мг/кг).

Предел измерения массовой доли мышьяка составляет 0,20 млн$^{-1}$ (мг/кг).

Стандарт предусматривает проведение измерений массовой доли мышьяка с помощью атомно-абсорбционного спектрометра с модулем генерации гидридов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526—75 Реактивы. Магний оксид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6–2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Издание официальное

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11088—75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 18300—87* Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

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

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29188.0—2014 Продукция парфюмерно-косметическая. Правила приемки, отбор проб. Методы органолептических испытаний

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **диапазон градуировки**: Интервал массовых концентраций мышьяка в растворе, в котором допускается проводить измерения в соответствии с настоящим стандартом.

3.2 **верхняя граница диапазона градуировки**: Массовая концентрация, выше которой программное обеспечение спектрометра не производит обработку измеренного значения абсорбции с использованием градуировочного графика.

3.3 **нижняя граница диапазона градуировки**: Минимальная массовая концентрация мышьяка в градуировочном растворе.

4 Сущность метода

Для измерения массовой доли мышьяка используется метод, предусматривающий сухое озоление пробы, растворение полученной золы в соляной кислоте и восстановление присутствующего в растворе мышьяка (V) под действием иодида калия и аскорбиновой кислоты до мышьяка (III). В процессе измерения при взаимодействии мышьяка (III) с боргидридом натрия образуется летучий гидрид мышьяка, который переносится потоком инертного газа в нагретую кварцевую кювету. В кварцевой кювете происходит разложение гидрида мышьяка и измерение абсорбции получившегося атомного пара.

5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

5.1 Требования безопасности

При проведении работ по определению мышьяка персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:

- электробезопасности — по ГОСТ 12.2.003;
- пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- техники безопасности при работе в химической лаборатории;

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

- техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах оборудования, применяемого при проведении измерений, в том числе с сосудами, работающими под давлением.

5.2 Требования к квалификации операторов

К проведению работ в соответствии с настоящим стандартом допускаются лица, имеющие высшее специальное образование по профилю выполняемых работ, прошедшие обучение приемам работы на оборудовании, освоившие выполнение всех операций, предусмотренных настоящим стандартом.

6 Условия проведения измерений

При проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:
- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- температура при приготовлении промежуточных и градуировочных растворов (20 ± 2) °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

7 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 193,7 нм, с модулем генерации гидридов, абсорбционной кюветой, горелкой для пламени ацетилен — воздух или электротермическим устройством нагрева кюветы, источником резонансного излучения мышьяка и имеющий программное обеспечение, позволяющее рассчитывать массовую концентрацию определяемого элемента по предварительно построенному градуировочному графику.

Баня или термостат водяные, обеспечивающие поддержание температуры (50 ± 5) °С.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ± 0,001 г.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 500 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ± 0,01 г.

Термометры с диапазоном измерения от 0 до 100 °С и ценой деления 1 °С по ГОСТ 28498.

Электроплитка лабораторная.

Электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 450 °С при отклонениях температуры от номинального значения, не превышающих ± 25 °С.

Воронки В-36-80 ХС, В-56-80 ХС, В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Колбы конические Кн-1-250-29/32 ТС, Кн-1-500-29/32 ТС, Кн-2-250-34 ТХС, Кн-2-500-40 ТХС по ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, 2-го класса точности по ГОСТ 29228.

Стаканы Н-1-100 или Н-1-150 по ГОСТ 25336.

Ступки фарфоровые с пестиками по ГОСТ 9147.

Фильтры обеззоленные диаметром 7 см (синяя лента).

Цилиндры 1-10-2, 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770.

Чаши кварцевые вместимостью 100 $см^3$, 160 $см^3$ по ГОСТ 19908 или чаши фарфоровые № 3, 4, 5 по ГОСТ 9147.

Щипцы тигельные.

Аргон газообразный в баллонах по ГОСТ 10157, высший сорт.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457 в баллонах (99 % чистоты).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х. ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

Кислота аскорбиновая, массовая доля основного вещества не менее 99 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., плотностью 1,189 $г/см^3$.

Магний азотнокислый 6-водный по ГОСТ 11088, ч. д. а.

Магния оксид по ГОСТ 4526, ч. д. а.

Натрия боргидрид с массовой долей основного вещества не менее 94 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, первый сорт.

Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 1,00 г/дм^3 или 0,10 г/дм^3 и относительной погрешностью аттестованного значения ± 1,0 %.

Допускается применение аналогичных средств измерений, посуды, вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, а также материалов и реактивов по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор лабораторной пробы проводят в соответствии с ГОСТ 29188.0. Из выборки составляют объединенную пробу в соответствии с нормативными документами на продукцию.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую и сильно загрязненную лабораторную посуду после обычной мойки в растворе моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Перед использованием посуду промывают раствором азотной или соляной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1 : 1, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой два раза и высушивают.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 100—150 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 12 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 2 мес.

8.3.2 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 150—200 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 81 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 2 мес.

8.3.3 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 наливают отмеренные цилиндром 100 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 121 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 2 мес.

8.3.4 Раствор соляной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1 : 1

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 цилиндром вносят 100 см^3 дистиллированной воды и прибавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 соляной кислоты. Раствор хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 2 мес.

8.3.5 Раствор азотной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1 : 1

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 цилиндром вносят 100 см^3 дистиллированной воды и прибавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 азотной кислоты. Раствор хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 2 мес.

8.3.6 Раствор боргидрида натрия с массовой долей 0,3 %, стабилизированный раствором гидроксида натрия с массовой долей 0,5 %

Навеску гидроокиси натрия массой 1,250 г (результат взвешивания фиксируют до третьего десятичного знака) вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 дистиллированной воды, после чего содержимое колбы перемешивают до полного раство-

рения навески. В стакан вместимостью 150 см^3 вносят навеску боргидрида натрия массой 0,750 г (результат взвешивания фиксируют до третьего десятичного знака). Затем в стакан с навеской боргидрида натрия добавляют 50—70 см^3 приготовленного раствора гидроокиси натрия. После растворения боргидрида натрия раствор из стакана и остаток раствора гидроокиси натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят объем до метки дистиллированной водой. После приготовления раствора боргидрида натрия его переносят в полиэтиленовую или фторопластовую посуду, выдерживают 1 ч и фильтруют через фильтр «синяя лента». Раствор хранят в холодильнике при температуре от 4 до 8 °С в полиэтиленовой или фторопластовой посуде в течение 1 мес. Для работы отбирают требуемый объем раствора, после чего оставшийся раствор сразу же помещают обратно в холодильник.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Боргидрид натрия ядовит, все работы с боргидридом натрия и его раствором необходимо проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты (очки, перчатки, фартук)!

8.3.7 Водно-спиртовой раствор магния азотнокислого с массовой концентрацией 100 г/дм^3

Навеску магния азотнокислого 6-водного массой 86,49 г (результат взвешивания фиксируют до второго десятичного знака) вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют отмеренные цилиндром 50 см^3 дистиллированной воды, 100 см^3 спирта этилового и растворяют навеску при нагревании до температуры не выше 50 °С. Далее раствор охлаждают до температуры (20 ± 2) °С, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки этиловым спиртом. Водно-спиртовой раствор магния азотнокислого хранят при температуре от 15 до 25 °С не более 1 мес.

8.3.8 Восстанавливающий раствор

Навеску калия йодистого массой 20,0 г (результат взвешивания фиксируют до первого десятичного знака) растворяют в отмеренных цилиндром 35 см^3 дистиллированной воды в стакане вместимостью 150 см^3. Затем в стакан с раствором вносят 10,0 г аскорбиновой кислоты и нагревают раствор до температуры не выше 30 °С при помешивании до полного растворения. Как только раствор станет прозрачным, его охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный восстанавливающий раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Раствор хранят в плотно закрытой посуде из темного стекла минимальной вместимости при температуре от 15 до 20 °С не более 7 сут.

8.3.9 Фоновый раствор

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 наливают 150—200 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2, добавляют отмеренные пипеткой 6,25 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, после перемешивания раствора доводят объем до метки этим же раствором соляной кислоты. Фоновый раствор хранят в холодильнике при температуре от 2 до 8 °С не более 14 сут.

8.4 Подготовка проб к измерениям

Для проведения измерений используют объединенную пробу согласно 8.1.

Компактные изделия предварительно измельчают до порошкообразного состояния. Изделия на жировой основе растирают в ступке.

Перед взятием навески объединенную пробу тщательно перемешивают.

В чашу из подготовленной к испытаниям объединенной пробы берут навеску массой 5,00 г (результат взвешивания фиксируют до второго знака после запятой).

Для декоративной косметики (кремы тональные, румяна, пудры, присыпки, тальк, помада, карандаши, тени для век, тушь для ресниц, крем-краска для волос) масса навески составляет 1,25 г (результат взвешивания фиксируют до второго знака после запятой).

Проводят два параллельных определения, отбирая от объединенной пробы по две навески. В контрольную чашу навеску пробы не вносят.

8.5 Минерализация и приготовление раствора пробы и контрольного раствора

8.5.1 Минерализация пробы

В чашу с навеской пробы добавляют 1,00 г оксида магния (результат взвешивания фиксируют до второго знака после запятой), полученную смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Приливают отмеренные цилиндром 10 $см^3$ водно-спиртового раствора магния азотнокислого по 8.3.7 и перемешивают.

При анализе проб, содержащих более 20 % (объемная доля) этилового спирта (духи, одеколон, парфюмерная, туалетная и душистая вода), и проб на жировосковой основе (губные помады, блеск и бальзам для губ, тени для век, маскирующие и контурные карандаши, румяна, театральный грим) в чашу с навеской вносят 1,00 г оксида магния и 1,73 г магния азотнокислого 6-водного (результат взвешивания фиксируют до второго знака после запятой), затем тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

После перемешивания чашу с навеской помещают на водяную баню, нагретую до температуры от 80 до 85 °С. Через 1 ч водяную баню доводят до кипения и выпаривают содержимое чаши досуха на кипящей водяной бане, после чего обугливают на электроплитке до прекращения выделения дыма. После окончания обугливания минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно (на 50 °С через каждые 30 мин.) повышая температуру до 450 °С. Продолжают минерализацию при этой температуре в течение 5—6 ч.

Чашу с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям 1—3 $см^3$ дистиллированной воды, после чего перемешивают стеклянной палочкой, растирая крупные частицы. Выпаривают воду досуха на электроплитке со слабым нагревом или на кипящей водяной бане и снова помещают чашу с пробой в электропечь, доводят температуру до 450 °С за 30 мин. и выдерживают при этой температуре в течение 1—2 ч. Указанную операцию повторяют несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белой или равномерно окрашенной, без обугленных частиц.

Одновременно с пробами в каждой серии измерений в чашу без навески (контрольная чаша) вносят те же количества реактивов, что и в чаши с навесками, и проводят ее через все стадии минерализации.

8.5.2 Приготовление раствора пробы и контрольного раствора

8.5.2.1 Приготовление раствора пробы после проведения минерализации

Золу, полученную в ходе минерализации, осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляя порциями раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$ таким образом, чтобы объем добавленного раствора кислоты составлял 50—60 $см^3$. Медленно при помешивании приливают отмеренные цилиндром 25 $см^3$ соляной кислоты. После добавления всего объема соляной кислоты раствор перемешивают.

Если при добавлении соляной кислоты начинается бурное выделение углекислого газа, добавление кислоты прекращают. После замедления реакции с выделением углекислого газа медленно вносят оставшееся количество соляной кислоты. В случае неполного растворения золы колбу с раствором подогревают на водяной бане при температуре от 50 до 60 °С.

К раствору в колбе добавляют 2,5 $см^3$ восстанавливающего раствора по 8.3.8 и перемешивают. Выдерживают колбу при температуре 20—25 °С в течение 10 мин. При появлении или увеличении интенсивности желто-коричневой окраски из-за выделившегося йода дополнительно добавляют по каплям при помешивании восстанавливающий раствор до исчезновения окраски, после чего добавляют еще 0,5 $см^3$ восстанавливающего раствора. Затем раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор выдерживают при температуре 20—25 °С не менее 12 ч или при температуре (50 ± 5) °С в термостате в течение 1 ч. Полученный раствор хранят не более 3 сут. при температуре не выше 25 °С.

8.5.2.2 Приготовление контрольного раствора

Одновременно с пробой контрольная проба проходит все стадии подготовки по 8.5.1. Приготовление контрольного раствора производят по 8.5.2.1. Полученный раствор хранят не более 3 сут. при температуре не выше 25 °С.

8.6 Разбавление растворов

Разбавление раствора пробы и контрольного раствора производят в случаях, указанных в 9.2.1.

Аликвоту раствора пробы или контрольного раствора вносят в мерную колбу. Раствор доводят до метки фоновым раствором, приготовленным по 8.3.9, и перемешивают. Объем аликвоты и вместимость мерной колбы подбирают в зависимости от требуемого коэффициента разбавления, рассчитываемого по формуле (3).

Коэффициент разбавления выбирают таким образом, чтобы измеренная массовая концентрация элемента в разбавленном растворе находилась в диапазоне градуировки.

8.7 Приготовление промежуточных и градуировочных растворов мышьяка

8.7.1 Приготовление промежуточных растворов

8.7.1.1 Приготовление промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3

Отбирают пипеткой 1,0 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией 1,00 г/дм^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 либо 5,0 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией 0,10 г/дм^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, после чего доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2.

Приготовленный раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темноте при температуре не выше 25 °С не более 3 мес.

8.7.1.2 Приготовление промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 0,50 мг/дм^3

Отбирают пипеткой 5,0 см^3 раствора с массовой концентрацией мышьяка 10,0 мг/дм^3, приготовленного по 8.7.1.1, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3, приготовленным по 8.3.2. Приготовленный раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темноте при температуре не выше 25 °С не более 1 мес.

8.7.2 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов с массовой концентрацией мышьяка 2,5 мкг/дм^3, 5 мкг/дм^3, 15 мкг/дм^3, 25 мкг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой соответственно 0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 см^3 промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 0,50 мг дм^3 по 8.7.1.2, добавляют 50—70 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2, перемешивают содержимое мерной колбы, добавляют отмеренные пипеткой 2,5 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, после перемешивания раствора доводят объем до метки этим же раствором соляной кислоты. Растворы выдерживают при температуре 20—25 °С не менее 12 ч или при температуре (50 ± 5) °С в термостате в течение 1 ч. Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре 2—8 °С не более 14 сут.

8.7.3 Нулевой градуировочный раствор (бланк)

В качестве нулевого градуировочного раствора (бланка) применяют фоновый раствор, приготовленный по 8.3.9.

8.8 Кондиционирование растворов

Перед проведением измерений доводят температуру всех используемых растворов до температуры, отличающейся от температуры окружающей среды не более чем на 2 °С.

8.9 Подготовка спектрометра к работе и выбор условий проведения измерений

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по прилагаемой к спектрометру технической документации. При настройке спектрометра необходимо выполнение следующих действий, способствующих уменьшению дрейфа, увеличению чувствительности и отношения «сигнал — шум»:

- прогрев источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения;
- юстировка источников резонансного излучения;
- точная настройка монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения;
- юстировка абсорбционной кюветы;
- регулировка насоса, настройка скорости расхода реагентов;
- прогрев атомизатора для достижения стабильного температурного режима.

Рекомендуемые параметры аналитического метода:

- длина волны — 193,7 нм;
- ширина щели монохроматора — 0,5 нм;
- фоновая коррекция — включена.

Остальные параметры рабочего режима устанавливают в соответствии с рекомендациями, указанными в прилагаемой к спектрометру технической документации.

При работе с модулем генерации гидридов в качестве кислоты используют раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 6,0 моль/дм^3, приготовленный по 8.3.3, в качестве восстановителя — раствор боргидрида натрия, приготовленный по 8.3.6, если иное не указано в прилагаемой к спектрометру технической документации. В последнем случае растворы кислоты и восстановителя готовят в соответствии с прилагаемой к спектрометру технической документацией.

9 Порядок проведения измерений

9.1 Градуировка

9.1.1 Проведение градуировки

В ходе градуировки последовательно измеряют нулевой градуировочный раствор (бланк), устанавливая нуль градуировки, и градуировочные растворы в порядке возрастания массовой концентрации.

Обработку аналитического сигнала (абсорбции) при единичных измерениях и построение градуировочного графика производят с помощью программного обеспечения спектрометра.

При проведении градуировки или сразу же после ее построения проводят контроль приемлемости градуировки по 9.1.2. Контролируют инструментальную прецизионность по 9.1.2.1 для каждого градуировочного раствора, кроме нулевого, и достоверность аппроксимации градуировочной функции по 9.1.2.2. При получении отрицательного результата контроля приемлемости градуировки следует прервать проведение градуировки (измерений), устранить причины, приведшие к появлению отрицательного результата, и выполнить градуировку повторно.

9.1.2 Контроль приемлемости градуировки

9.1.2.1 Контроль инструментальной прецизионности

Проверяют соответствие относительного стандартного отклонения RSD_{repl}, %, рассчитанного по результатам измерений абсорбции раствора, следующему условию:

$$RSD_{repl} \le 5\ \%. \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) необходимо повторно провести измерение данного раствора. Если при повторном измерении условие (1) не выполняется, то результат контроля инструментальной прецизионности является отрицательным.

9.1.2.2 Контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции

Проверяют соответствие условию (2) коэффициента достоверности аппроксимации R^2 градуировочной функции:

$$R^2 \ge 0{,}9995. \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) результат контроля достоверности аппроксимации градуировочной функции является отрицательным.

9.2 Проведение измерений растворов проб и контрольных растворов

9.2.1 Проведение измерений

Измерения растворов проб производят сериями, включающими не более 20 растворов. В ходе измерений для растворов проб, у которых измеренная абсорбция выше значения, соответствующего нижней границе диапазона градуировки, выполняют контроль инструментальной прецизионности в соответствии с 9.1.2.1.

Проводят измерение серии растворов проб и контрольных растворов. Растворы, результаты измерений которых при проведении контроля инструментальной прецизионности не соответствуют условию (1), подлежат повторному измерению. Если при этом получены неудовлетворительные результаты контроля инструментальной прецизионности, то производят поиск и устранение причин, приведших к появлению неудовлетворительных результатов контроля, после чего проводят измерение данных проб повторно.

Массовую концентрацию мышьяка в растворе рассчитывают в случае, если измеренное значение абсорбции не превышает верхней границы диапазона градуировки. При получении результата измерений абсорбции, превышающих верхнюю границу диапазона градуировки, разбавляют раствор пробы по 8.6 и измеряют разбавленный раствор. Результат измерения разбавленного раствора пробы должен находиться в диапазоне градуировки.

В конце каждой серии проводят контроль стабильности градуировки по 9.2.2. В случае получения отрицательного результата контроля стабильности градуировки производят повторную градуировку и измерение растворов текущей серии.

9.2.2 Контроль стабильности градуировки

9.2.2.1 Контроль нуля градуировки

Измеряют массовую концентрацию мышьяка в нулевом градуировочном растворе (бланке). Если полученная величина не больше 1 % от массовой концентрации максимального градуировочного раствора, то результат контроля нуля градуировки является положительным, в противном случае — отрицательным.

9.2.2.2 Контроль наклона градуировки

Измеряют раствор с заданной массовой концентрацией мышьяка, которая находится в пределах от середины до верхней границы диапазона градуировки. Если полученная величина отклоняется от фактического значения массовой концентрации не более чем на 10 %, то результат контроля наклона градуировки является положительным, в противном случае — отрицательным.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Расчет коэффициента разбавления

Коэффициент разбавления K определяют по формуле:

$$K = \frac{V_р}{V_а}, \tag{3}$$

где $V_р$ — объем разбавленного раствора, см^3;

$V_а$ — объем аликвоты, взятый для разбавления, см^3.

10.2 Расчет массовой доли элемента в пробе

Массовую долю элемента в пробе X, млн$^{-1}$ (мг/кг), рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(C_х - C_к) \cdot V \cdot K}{m \cdot 1000}, \tag{4}$$

где $C_х$ — массовая концентрация элемента в растворе пробы, мкг/дм^3;

$C_к$ — массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3;

V — исходный объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент разбавления;

1000 — коэффициент для пересчета единиц.

Расчет ведут до третьего десятичного знака.

Если разность $C_х - C_к$ оказывается меньше нижней границы диапазона градуировки (минимального значения массовой концентрации мышьяка в градуировочных растворах), то расчет по формулам (4), (5) не производят, а дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием предела измерения по 11.2.

10.3 Окончательный результат измерений

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений при выполнении условия повторяемости по 13.2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \tag{5}$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных определений массовой доли мышьяка в образце, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

При получении значения $\overline{X}$ меньше предела измерений, равного 0,20 млн$^{-1}$ (мг/кг), дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием предела измерений по 11.2.

При получении значения $\overline{X}$ больше верхней границы диапазона измерений, равной 25,00 млн$^{-1}$ (мг/кг), дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием верхней границы диапазона измерений по 11.3.

11 Обработка результатов

11.1 Форма представления результата измерения с использованием погрешности

Результат измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ может быть представлен в виде:

$$\left(\overline{X} + \Delta\right), \text{ мг/кг},$$

где $\overline{X}$ — результат измерений, мг/кг, полученный в соответствии с настоящим стандартом и рассчитанный согласно разделу 10;

Δ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой доли мышьяка, мг/кг, рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1, с использованием в качестве массовой доли мышьяка X значения $\overline{X}$.

11.2 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием предела измерений

Если величина массовой доли мышьяка X оказывается меньше предела измерения 0,20 млн$^{-1}$ (мг/кг), то дают одностороннюю оценку массовой доли мышьяка в образце в миллионных долях (млн$^{-1}$) или в миллиграммах на килограмм (мг/кг) в виде менее 0,20.

11.3 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием верхней границы диапазона измерений

Если значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (5), оказывается больше верхней границы диапазона измерений 25,00 млн$^{-1}$ (мг/кг), то дают одностороннюю оценку массовой доли мышьяка в образце в миллионных долях (млн$^{-1}$) или в миллиграммах на килограмм (мг/кг) в виде более 25,00.

12 Метрологические характеристики

Настоящий метод обеспечивает измерение массовой доли мышьяка в указанном ниже диапазоне с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости ($P = 0,95$, $n = 2$) r, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел воспроизводимости ($P = 0,95$, $n = 2$) R, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Границы погрешности ($P = 0,95$) $\pm\,\Delta$, млн$^{-1}$ (мг/кг)
От 0,20 до 25,00 включ.	$0,03 + 0,09 \cdot X$	$0,05 + 0,19 \cdot X$	$0,05 + 0,12 \cdot X$

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Оперативный контроль точности результатов измерений, производимый в ходе градуировки и измерений растворов проб

В ходе градуировки и измерений проводят следующие процедуры контроля точности результатов измерений:

- контроль инструментальной прецизионности, выполняемый по 9.1.2.1;
- контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции, выполняемый по 9.1.2.2;
- контроль нуля градуировки, выполняемый по 9.2.2.1;
- контроль наклона градуировки, выполняемый по 9.2.2.2.

13.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Результаты двух параллельных определений считают приемлемыми, если абсолютная величина расхождения между ними не превышает значения предела повторяемости *r:*

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (6)$$

Предел повторяемости *r* рассчитывают по формуле, приведенной в таблице 1. При этом в качестве *X* используется среднее арифметическое значение $\overline{X}$ результатов двух параллельных определений, рассчитываемое по формуле (5).

13.3 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты двух измерений, полученные в условиях воспроизводимости, считают приемлемыми при соблюдении условия:

$$|X_1 - X_2| \le CD, \quad (7)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — средние значения результатов измерений одного образца, полученные в разных лабораториях, рассчитанные по формуле (5), при соблюдении условия повторяемости по 13.2, мг/кг;

CD — значение критической разности, мг/кг, рассчитываемое по формуле:

$$CD = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}. \quad (8)$$

Пределы повторяемости *r* и воспроизводимости *R* рассчитывают по формулам, приведенным в таблице 1. При этом в качестве *X* используется общее среднее арифметическое значение $\overline{\overline{X}}$, рассчитываемое по формуле:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}. \quad (9)$$

При невыполнении условия (7) для разрешения различий между результатами, полученными двумя лабораториями, используют процедуры, указанные в ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.4 Контроль точности

Контроль точности производят путем анализа образца с заранее известным значением массовой доли мышьяка — лабораторного контрольного образца (ЛКО).

В качестве ЛКО может быть использован:

- стандартный образец;
- образец, значение массовой доли мышьяка в котором получено при проведении межлабораторных сличительных испытаний;
- образец с добавкой мышьяка.

Лабораторный контрольный образец выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении он оставался стабильным по массовой доле мышьяка.

Расхождение $\Delta_{ЛКО}$, %, между массовой долей мышьяка $\overline{X}_{изм}$, млн$^{-1}$ (мг/кг), полученной в результате измерений ЛКО, и известным (приписанным) значением $X_{пр}$, млн$^{-1}$ (мг/кг), определяют по формуле:

$$\Delta_{ЛКО} = \left|\overline{X}_{изм} - X_{пр}\right|. \quad (10)$$

Результат проведения контроля точности считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\Delta_{ЛКО} \le \sqrt{\Delta_{пр}^2 + \Delta^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{пр}$ — границы погрешности приписанного значения массовой доли мышьяка в ЛКО, млн$^{-1}$ (мг/кг);

Δ — границы погрешности, млн$^{-1}$ (мг/кг), рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1, с использованием в качестве массовой доли мышьяка *X* значения $\overline{X}_{изм}$.

13.5 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт. Контрольные карты строят по результатам измерений рабочих проб или ЛКО и используют их для проверки стабильности показателей точности.

УДК 665.57/.58:543.632.472:006.35

МКС 71.040.40;
71.100.70

Ключевые слова: продукция парфюмерно-косметическая, определение содержания мышьяка, атомно-абсорбционный спектрометр, минерализация, стандартный раствор, градуировочные растворы, генерация гидридов

Редактор *Н.Н. Мигунова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 04.07.2016. Подписано в печать 12.08.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86.

Набрано в ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru