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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32938— 2014

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения мышьяка

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 государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии и Техническим комитетом по стандартизации № 71 «Экологическая безопасность сырья, материалов, веществ и сооружений»

2 ВНЕСЕН Комитетом технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 декабря 2014 г. № 46-2014)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 июня 2016 г. № 599–ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32938—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 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 Сущность метода . . . 3
4 Отбор проб . . . 3
5 Требования безопасности, охрана окружающей среды при выполнении измерений . . . 4
5.1 Условия безопасного проведения работ . . . 4
5.2 Требования к квалификации операторов . . . 4
5.3 Условия выполнения измерений . . . 4
6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы . . . 4
6.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование . . . 4
6.2 Посуда . . . 5
6.3 Реактивы и материалы . . . 5
7 Подготовка к выполнению измерений . . . 6
7.1 Подготовка приборов к работе . . . 6
7.2 Подготовка лабораторной посуды . . . 6
7.3 Приготовление и хранение индикаторных электродов и электродов сравнения . . . 6
7.4 Приготовление растворов . . . 7
7.5 Подготовка проб . . . 7
8 Выполнение измерений . . . 8
8.1 Проверка электрохимической ячейки . . . 9
8.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка . . . 9
8.3 Измерение концентрации мышьяка . . . 10
9 Обработка и оформление . . . 10
10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории . . . 12
11 Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий . . . 12
Приложение А (обязательное) Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа . . . 13
Приложение Б (справочное) Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА для определения массовых концентраций мышьяка (с программным обеспечением Windows) . . . 16
Библиография . . . 24

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения мышьяка

Perfumery and cosmetic products.
Stripping voltammetric method for determination of arsenic

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой доли (содержания) мышьяка (далее — As) при анализе проб парфюмерно-косметической продукции (далее — ПКП).

Диапазон содержания мышьяка составляет от 0,04 до 30,0 мг/кг.

Примечание — Если содержание мышьяка в пробе выходит за верхнюю границу диапазона, допускается разбавление (до пяти раз) подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема аликвоты анализируемой пробы. Если содержание мышьяка выходит за нижнюю границу диапазона, допускается взятие большего объема аликвоты анализируемой пробы или концентрирование на электроде при вольтамперометрических измерениях путем увеличения времени электронакопления.

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 12.1.019—79[1)] 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 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие 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 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

Издание официальное

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике[1)]

ГОСТ 5841—74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N`, N`-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ 11125—84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861—89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

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

ГОСТ 17237—93 Изделия парфюмерные жидкие. Общие технические условия[2)]

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования[3)]

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

ГОСТ 27460—87 Трубки, капилляры и палочки из боросиликатного стекла 3,3. Общие технические условия

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

ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28767—90 Изделия декоративной косметики на жировой основе. Общие технические условия[4)]

ГОСТ 28768—90 Изделия декоративной косметики порошкообразные и компактные. Общие технические условия[5)]

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

ГОСТ 29189—91 Кремы косметические. Общие технические условия[6)]

ГОСТ 29225—91 Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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 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.

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ 31678—2012 «Продукция парфюмерная жидкая. Общие технические условия».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

[4)] В Российской Федерации действует ГОСТ 31649—2012 «Продукция декоративной косметики на жировосковой основе. Общие технические условия».

[5)] В Российской Федерации действует ГОСТ 31698—2013 «Продукция косметическая порошкообразная и компактная. Общие технические условия».

[6)] В Российской Федерации действует ГОСТ 31460—2012 «Кремы косметические. Общие технические условия».

3 Сущность метода

3.1 Метод основан на проведении инверсионно-вольтамперометрических (далее — ИВ) измерений с линейной разверткой потенциала в нормальном постоянно-токовом режиме. Электроактивной формой является мышьяк в степени окисления (+3). Мышьяк концентрируется на электроде в форме As (0). Аналитические сигналы получают в результате электрохимических реакций: As (0) — As (III).

3.2 Растворение навески и окисление всех форм мышьяка до As (+5) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и пероксида водорода в присутствии солей магния. После упаривания раствора осадок помещают в муфельную печь и прокаливают при 450 °С для сжигания органических веществ. Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток восстановителя и серной кислоты удаляют кратковременным нагреванием в муфельной печи. Осадок, содержащий As (III), растворяют в фоновом электролите — растворе трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 (3,5—4,5 ед. pH).

3.3 Из полученного раствора As (III) накапливается в виде As (0) на золото-графитовом электроде в течение заданного времени электролиза за 30—60 с при потенциале минус 1,0 В относительно хлорсеребряного электрода. В процессе электрорастворения при линейном изменении потенциала в положительную сторону As (0) с поверхности электрода переходит в As (3+). Потенциал анодного пика As находится в интервале от минус 0,05 до 0,05 В, при значениях 3—4 ед. pH. Массовую концентрацию мышьяка в пробе определяют методом добавок аттестованных смесей ионов мышьяка (III). Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

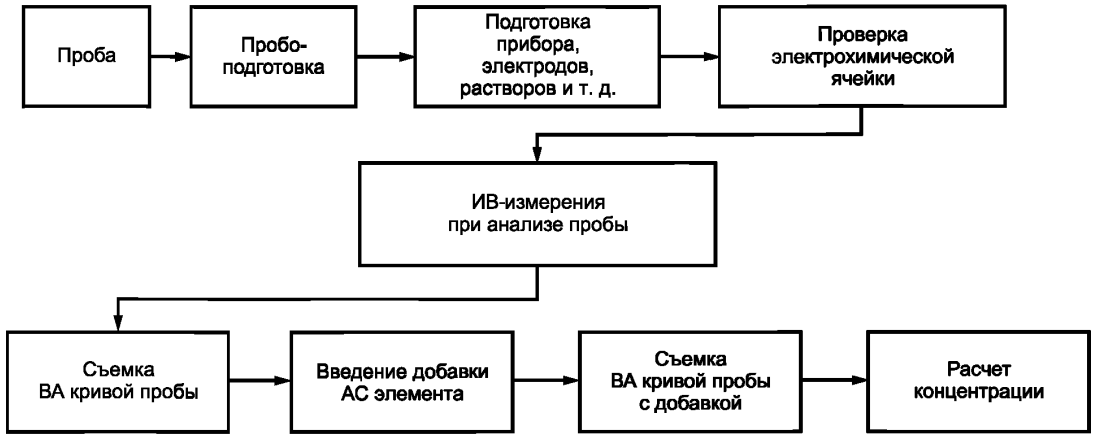


Рисунок 1 — Общая схема анализа методом ИВ

4 Отбор проб

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции (по ГОСТ 17237[1)], ГОСТ 28767[2)], ГОСТ 28768[3)], ГОСТ 29188.0, ГОСТ 29189[4)]).

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

---

1) В Российской Федерации действует ГОСТ 31678—2012 «Продукция парфюмерная жидкая. Общие технические условия».

2) В Российской Федерации действует ГОСТ 31649—2012 «Продукция декоративной косметики на жировосковой основе. Общие технические условия».

3) В Российской Федерации действует ГОСТ 31698—2013 «Продукция косметическая порошкообразная и компактная. Общие технические условия».

4) В Российской Федерации действует ГОСТ 31460—2012 «Кремы косметические. Общие технические условия».

5 Требования безопасности, охрана окружающей среды при выполнении измерений

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 К работе с вольтамперометрическим анализатором, нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Приборы в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками — по ГОСТ 12.1.019[1)].

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

5.1.6 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

5.1.7 При приготовлении аттестованных смесей соблюдают осторожность.

5.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов по данному методу допускают лиц, владеющих техникой ИВ-метода анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха	(25 ± 5) °С;
- атмосферное давление	(760 ± 30) мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха при 25 °С	(55 ± 25) %;
- частота переменного тока	(50 ± 5) Гц;
- напряжение питания в сети	(220 ± 22) В.

6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

6.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

При выполнении измерений используются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы:

Серийный вольтамперометрический анализатор (типа СТА или др.) в комплекте с IBM-совместимым компьютером с системой сбора и обработки данных;

Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:

а) индикаторный электрод — золото-графитовый (далее — ЗГЭ), на основе графитового;

б) электрод сравнения — хлорсеребряный (далее — ХСЭ) в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм;

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью от 15 до 25 см^3;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром по ГОСТ 2405.

Весы специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,0001 г по ГОСТ 24104[2)].

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз от 10 до 1000 мкл типа П 1 и относительной погрешностью не более 5 % по ГОСТ 28311.

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736 или комплекс пробоподготовки: с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 °С с погрешностью измерений ± 15 °С или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165.

Щипцы тигельные.

Примечания

1 Допускается использовать другие средства измерений, оборудование, аппаратуру, материалы, реактивы и стандартные образцы, обеспечивающие метрологические характеристики, аналогичные вышеуказанным.

2 Все применяемые средства измерений подлежат испытаниям с целью утверждения типа или метрологической аттестации, поверке, испытательное оборудование должно быть аттестовано в соответствии с законодательством в области обеспечения единства измерений.

6.2 Посуда

Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770:

- колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 $см^3$;
- цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$;
- пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$;
- бюксы с притертыми крышками вместимостью 10, 20 $см^3$;
- колпачки к дозаторам на 0,01—1,0 $см^3$.

Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225.

Стаканчики: стеклянные или кварцевые стаканчики вместимостью 15,0; 25,0; 50,0; 100,0 $см^3$.

Палочки стеклянные по ГОСТ 27460.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.3 Реактивы и материалы

Используют реактивы известной степени квалификации, химически чистые (х. ч.).

Межгосударственные стандартные образцы (далее — МСО) состава растворов ионов мышьяка с относительной погрешностью аттестованного значения ± 1 % при P = 0,95. Концентрация мышьяка в стандартном образце должна быть не менее 0,01 $г/дм^3$ и не более 10,0 $мг/см^3$.

Межгосударственный стандартный образец состава растворов ионов золота МСО 0347 с аттестованным значением массовой концентрации ионов золота 0,1 $мг/см^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения ± 1 % при P = 0,95.

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

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

Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

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

Калий марганцевокислый (перманганат) по ГОСТ 20490.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Магния нитрат по ГОСТ 11088, ч.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03 %.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N`,N`-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 (сода пищевая).

Бумага индикаторная универсальная pH (1—14).

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрических анализаторов производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническим описанием соответствующего прибора согласно таблице 1.

Таблица 1 — Задаваемые режимы работы прибора при определении массовой доли мышьяка

Режим работы прибора	Определяемый мышьяк
Система измерений	двухэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения - вспомогательный	 ЗГЭ ХСЭ —
Режим регистрации вольтамперограмм	постоянно-токовый
Поляризующее напряжение для электронакопления мышьяка, В	минус 1,0
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,6
Конечное напряжение развертки, В	0,6
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	80
Время электролиза (в зависимости от содержания мышьяка в пробе), с	от 60 до 300
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (в зависимости от содержания мышьяка в пробе и поверхности электрода), А/мм	от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$

7.2 Подготовка лабораторной посуды

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

Новые кварцевые стаканчики, а также стаканчики после проведения измерений протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по (0,1—0,2) $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки (при открытой крышке) при температуре (300—350) °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре (500—600) °С в течение 10—15 мин. в муфельной печи или комплексе пробоподготовки (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

7.3 Приготовление и хранение индикаторных электродов и электродов сравнения

7.3.1 Подготовка электрода ЗГЭ

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

7.3.1.2 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором 0,1 моль/$дм^3$ серной кислоты (около 10 $см^3$) помещают в электрохимическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при минус 1,0 В) и анодную (при 1,0 В) поляризацию попеременно через (1—2) с в течение 60 с.

7.3.1.3 Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу наносят на рабочую поверхность электрода золотую пленку электрохимически из раствора хлористого

золота ($AuCl_3$). Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют на стаканчик (бюкс) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 180 с. После чего ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна пленка золота желтого цвета.

7.3.1.4 После проведения анализа ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не протирают, а только ополаскивают бидистиллированной водой и проводят электрохимическую очистку по

7.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый электрод сравнения заполняют 1,0 $моль/дм^3$ раствором хлорида калия, выдерживают не менее 2 ч. перед началом работы для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. Хранят электроды в растворе хлорида калия. Заполнение электродов производят по мере необходимости, но не реже одного раза в две недели.

7.3.3 Подготовка к работе вспомогательного электрода

В случае использования трехэлектродной системы измерений в качестве вспомогательного электрода применяют хлорсеребряный электрод, который готовят по 7.3.2.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Основные растворы, содержащие 100,0 $мг/дм^3$ мышьяка. Рекомендуется использовать инструкцию по применению стандартных образцов.

7.4.2 Аттестованные смеси серий (далее — АС) АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0; 1,0 $мг/дм^3$ мышьяка готовят соответствующим разбавлением растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 $см^3$ бидистилированной водой согласно таблице 2.

Таблица 2 — Приготовление растворов аттестованных смесей мышьяка

Исходный раствор для приготовления АС As, $мг/дм^3$	Отбираемый объем, для приготовления АС, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленного раствора АС, $мг/дм^3$	Код раствора	Срок хранения, сут.
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1	30
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-2	14
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-3	14

7.4.3 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является МСО раствора золота концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Рабочий раствор золота хранят в бюксах с притертыми крышками в темном месте для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

7.4.4 Раствор серной кислоты концентрации 0,1 $моль/дм^3$ (для электрохимической очистки графитового электрода).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.5 Раствор хлорида калия концентрации 1,0 $моль/дм^3$.

На аналитических весах берут навеску (7,46 ± 0,01) г хлорида калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.6 Азотную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегонке подвергается кислота, не имеющая классификацию ос. ч. Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 $моль/дм^3$.

7.5 Подготовка проб

7.5.1 Для анализа следует брать две параллельные и одну холостую пробу или две параллельные и одну резервную пробу.

Пробу анализируемого продукта навеской от 0,50 г до 2,00 г, взвешенной на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20,0 $см^3$, добавляют навеску

магния азотнокислого 6-водного, соответствующую 0,01 г $Mg(N0_3)_2$; 3,0—4,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) и выдерживают при температуре 80—100 °С до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 120 °С до влажных солей. Стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчик помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 120 °С до влажных солей.

Процедуру повторяют 3—5 раз, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчик в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», повышают температуру до 450 °С, закрывают крышку, выдерживают 30 мин., вынимают стаканчик с пробой, охлаждают при комнатной температуре от 5 до 7 мин.

После прокаливания остаток в стаканчике не должен содержать черных включений, в противном случае операцию обработки концентрированной азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют. Для этого температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 120 °С.

В охлажденный стаканчик добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчик помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 120 °С до влажных солей.

Процедуру повторяют 3—5 раз, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчик в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», повышают температуру до 450 °С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин., вынимают стаканчик с пробой, охлаждают при комнатной температуре от 5 до 7 мин.

После получения остатка однородного цвета в стаканчик добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов (примерно 0,01 г) сернокислого гидразина. Стаканчик помещают вновь в муфельную печь или в комплекс пробоподготовки (при открытой крышке) при температуре 300 °С и упаривают досуха, то есть до полного прекращения выделения паров SO_3 со стенок стаканчика.

Стаканчик охлаждают, добавляют 2,0—4,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 6,0—8,0 $см^3$ бидистиллированной воды.

Проба готова к ИВ-измерению.

7.5.2 При анализе проб ПКП «холостую» пробу делать не обязательно, так как мышьяк как загрязнение ни в реактивах, ни в воде не обнаружен. Посуда отмывается от мышьяка очень легко. Исключение составляет случай, когда мышьяк присутствует в реактивах, тогда «холостую» пробу ставить необходимо.

7.5.3 Подготовку холостой пробы проводят аналогично 7.5.1 или 7.5.2, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

8 Выполнение измерений

При проведении анализов проб ПКП после их подготовки к ИВ-измерениям для определения содержания мышьяка проводят следующие операции:

- устанавливают параметры ИВ-измерений согласно таблице 1;
- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- проводят проверку правильности работы рабочих электродов (метод «введено — найдено»);
- проводят регистрацию вольтамперограммы — аналитического сигнала (I_1) мышьяка в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограммы — аналитического сигнала (I_2) мышьяка в растворе пробы с введенной добавкой АС мышьяка.

Измерения выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации, паспортом на прибор или по приложениям

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

Величина аналитического сигнала (пика) пропорциональна массовой концентрации мышьяка.

8.1 Проверка электрохимической ячейки

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

Оптимальными считают такие качества реактивов и чистоту посуды, когда получаются аналитические сигналы мышьяка в фоновом растворе, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм).

Для проверки электрохимической ячейки выполняют следующие операции:

8.1.1 В приготовленный по 7.2 кварцевый стаканчик вместимостью от 15 до 20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 2,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (4,5 ед. pH), добавляют бидистиллированной воды до 10 $см^3$.

Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

Фоновым электролитом является полученный раствор трилона Б.

8.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

8.1.3 Включают газ (азот) и пропускают его через испытуемый раствор в течение 60 с.

8.1.4 Для оценки положения остаточного тока на вольтамперной кривой отключают газ, перемешивание и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов: от минус 0,60 до 0,60 В.

8.1.5 Проводят процесс электронакопления из фонового раствора при потенциале минус 1,0 В в течение 60—300 с при перемешивании раствора инертным газом или другим способом.

8.1.6 По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,60 до 0,60 В.

8.1.7 Останавливают потенциал при 0,6 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

8.1.8 Операции по 8.1.5—8.1.7 повторяют три раза.

8.1.9 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков — аналитических сигналов мышьяка в области потенциалов от 0,01 до 0,05 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают. При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме заменяют индикаторный электрод или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов мышьяка стаканы и используемые растворы считаются чистыми.

8.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка

После приготовления нового ЗГЭ или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки рекомендуется проверить работу ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка.

8.2.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10 $см^3$ вносят 0,02 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10 мг/$дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой N_1 (образец для контроля) с концентрацией 0,02 мг/$дм^3$. Проводят измерения по 8.1.2—8.1.8, сократив время накопления до 120—180 с.

8.2.2 Измеряют высоту анодного пика мышьяка от вершины пика до линии остаточного тока. Берут среднее значение из измерений (I_1).

8.2.3 В раствор вносят повторно такую же добавку аттестованного раствора мышьяка (0,02 $см^3$ из 10 мг/$дм^3$). Выполняют анализ полученной контрольной пробы N_2 в тех же условиях. Измеряют пик мышьяка (I_2) при той же чувствительности прибора.

8.2.4 Высота аналитического сигнала мышьяка в контрольной пробе N_2 должна увеличиться в 2 раза по сравнению с контрольной пробой N_1.

Рассчитывают концентрацию мышьяка в контрольной пробе N_1 (по 9).

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не более 20 %, ЗГЭ считают пригодными к работе. В противном случае операции по 8.2.1—8.2.4 повторяют с новым стаканом, новым чистым фоновым раствором и обновленным ЗГЭ (наращивают новую пленку золота на ЗГЭ по 7.3.1.1).

8.3 Измерение концентрации мышьяка

8.3.1 Стаканчик с фоновым раствором, проверенным на чистоту по 8.1, помещают в электрохимическую ячейку. Вносят анализируемую подготовленную по 7.5 пробу или ее аликвоту объемом 1,0—3,0 $см^3$.

8.3.2 Повторяют последовательность операций по 8.1.2—8.1.7 три раза.

8.3.3 Если высота аналитического сигнала мышьяка будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электронакопления.

8.3.4 Измеряют высоты анодных пиков мышьяка в анализируемом растворе.

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы.

8.3.6 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС по 8.1.5—8.1.7 три раза (то есть в тех же условиях, что и для анализируемой пробы).

8.3.7 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС.

9 Обработка и оформление

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

В случае использования оборудования, не имеющего системы сбора и обработки данных, обработку результатов измерений аналитических сигналов мышьяка, расчет массовых концентраций мышьяка в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

9.1 Расчет массовой концентрации мышьяка в пробе

9.1.1 Для каждого определяемого элемента рассчитывают среднее арифметическое значение (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 мышьяка, получают значение I_2.

9.1.2 Вычисляют массовую концентрацию мышьяка (X_i) в пробе по формуле:

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

где $C_{АС}$ — концентрация аттестованной смеси (АС) мышьяка, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/$дм^3$;

$V_{АС}$ — объем добавки АС мышьяка, $см^3$;

I_1 — величина максимального анодного тока мышьяка, в анализируемой пробе, А или мА;

I_2 — величина максимального анодного тока мышьяка в пробе с добавкой АС, А или мА;

m — масса анализируемой пробы, г;

$V_{мин}$ — объем минерализата, $см^3$;

$V_{ал}$ — объем аликвоты раствора пробы, взятой для ВА-измерения, $см^3$.

9.1.3 Вычисления проводят по 9.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

9.1.4 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 3.

Таблица 3 — Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P = 0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Критическая разность (для трех результатов параллельных определений), $CR_{(3)}$
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,40 \cdot \overline{X}$
	Св. 1,0 до 30 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,27 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия:

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

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднего арифметического значения результатов двух параллельных определений по выражению, приведенному в таблице 3.

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

При выполнении условия (2) значение $\overline{X}$ принимают за результат измерения массовой концентрации мышьяка в пробе.

9.1.5 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще один результат параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных определений равен или меньше критической разности $CR_{(3)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения критической разности для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

9.1.6 Результат измерения (анализа) представляют в виде:

$$\left(\overline{X} \pm \Delta\right), \text{ мг/кг, } P = 0,95,$$

где $\overline{X}$ — результат измерения, полученный по (3);

$\pm \Delta$ — значения характеристики погрешности выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле:

$$\Delta_Л = 0,01 \cdot \delta \cdot X, \quad (4)$$

где δ — относительное значение показателя точности (характеристики погрешности) методики, приведенное в таблице 4.

Таблица 4 — Диапазоны измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при доверительной вероятности P = 0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	12	21	42
	Св.1,0 до 30 включ.	8	15	30

9.1.7 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений.

10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

10.1 Контроль качества результатов измерений при реализации данного стандарта 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).

10.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении данного стандарта 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 испытаний анализируемых проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по приложению А настоящего стандарта.

10.3 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.

10.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ ИСО 5725-6[1)].

11 Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий

11.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m = 2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ ИСО 5725-6[1)] по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух средних арифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ ИСО 5725-6[1)].

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ ИСО 5725-6[1)].

Таблица 5 — Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,04 до 1,0 включ.	$0{,}59 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 30 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ — среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.	

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

Приложение А
(обязательное)

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 [1]);
- анализируемые с известной добавкой мышьяка;
- анализируемые 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:

$$r_K = |X_1 - X_2| \quad (А.1)$$

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

Проверяют условие:

$$r_K \le r. \quad (А.2)$$

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

Если условие (А.2) не выполняется, 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 промежуточной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Масса отобранной пробы для контроля должна соответствовать удвоенной массе, необходимой для проведения измерений. Отобранную массу делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях промежуточной 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 X_1 и X_2.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры:

$$R_K = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|. \quad (А.3)$$

Для среднего арифметического значения результатов, полученных в условиях промежуточной прецизионности ($\overline{\overline{X}}$), рассчитывают или устанавливают норматив контроля промежуточной прецизионности:

$$R_Л = 0{,}84 \cdot R, \quad (А.4)$$

где R — значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 5.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях промежуточной прецизионности ($\overline{X}_1$ $\overline{X}_2$), считают удовлетворительными при выполнении условия:

$$R_{ЛК} \le R_Л. \quad (А.5)$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое значение $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Образцами для контроля являются анализируемые пробы и анализируемые пробы с точной добавкой АС мышьяка. Добавка АС мышьяка вводится до стадии пробоподготовки.

А.4.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_К$ с нормативом контроля $K_Д$.

А.4.3 Результат контрольной процедуры $K_К$ рассчитывают по формуле:

$$K_К = \left|\overline{X'} - \overline{X} - C\right|, \quad (А.6)$$

где $\overline{X'}$ — результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в пробе с известной добавкой — среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 4;

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

C — величина добавки АС мышьяка.

Примечание — Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации мышьяка в пробе без добавки.

А.4.4 Норматив оперативного контроля $K_Д$ рассчитывают по формуле:

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X'}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \quad (А.7)$$

где $\Delta_{л\overline{X'}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ — значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации мышьяка в пробе с добавкой и в пробе без добавки соответственно.

А.4.5 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_К \le K_Д. \quad (А.8)$$

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 МСО анализируемых объектов с аттестованными концентрациями элементов. Образцами также могут служить анализируемые пробы с отсутствием мышьяка или с очень малой концентрацией мышьяка, в которые введена точная концентрация мышьяка (аттестованная характеристика — C). Образец для контроля вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_К$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля X и его аттестованным значением C, с нормативом оперативного контроля точности K.

Результат контрольной процедуры равен:

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

Норматив контроля точности K рассчитывают по формуле:

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

где δ — значение приведено в таблице 1, %.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_К \le K. \quad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

Приложение Б
(справочное)

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА для определения массовых концентраций мышьяка (с программным обеспечением Windows)

Определение массовых концентраций мышьяка с использованием анализатора СТА на фоне раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3 с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации и паспортом на данный прибор.

Электроды:

- индикаторный электрод — золото-графитовый (графитовый торцевой электрод с электрохимически нанесенной на него пленкой золота);
- электрод сравнения — хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20—25 см^3.

Трубки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

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

Для получения золото-графитового электрода (ЗГЭ) поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) помещают в электролитическую ячейку, устанавливают соответствующую систему электродов.

Загружают файл созданной заранее методики **«Обработка ГЭ в серной кислоте»** (в главном меню выбирают пункт МЕТОДИКА/ОТКРЫТЬ) или создают новый файл.

«Создание новой методики» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Создание новой методики»).

В главном меню выбирают пункт « **Методика/Новая методика».**

Вводят следующие параметры.

На рисунках Б.1 — Б.16 приведен пример интерфейса программного обеспечения для выполнения измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА для определения массовых концентраций ртути.

Методика

Наименование [**Обработка ГЭ в серной кислоте**]

Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**30**	**0,000**		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		
✔	**Обработка электрода**	**60**	**-1,000**	**+1,000**	-	✔	✔
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Рисунок Б.1

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Рисунок Б.2

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
✔ Ячейка 1		Число опытов **[5]**	Фильтр **0**	
✔ Ячейка 2				
✔ Ячейка 3		Схема **[2-электродная]**	☐ Инверсия по току	
			☐ Инверсия по потенциалу	
			☐ Первая производная	
Разметка		**Форма разметки**		
[Ручная]	**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн	

Рисунок Б.3

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Рисунок Б.4

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например, «Обработка ГЭ в серной кислоте»). Запускают команду **«Запуск подготовки раствора»**.

Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу проводят **нанесение на поверхность золотой пленки** электрохимически из раствора хлористого золота.

Нанесение на поверхность графитового электрода золотой пленки

Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100 $мг/дм^3$.

Загружают файл созданной заранее методики **«Формирование ЗГЭ»** (в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА/ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Вводят следующие параметры.

Методика						
Наименование [**Формирование ЗГЭ**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
✔	**Очистка электрода**	**20**	**0,800**		-		
✔	**Накопление**	**180**	**-0,500**		-	✔	✔
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Рисунок Б.5

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Рисунок Б.6

Трасса		Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
✔	Ячейка 1	Число опытов **[1]**	Фильтр **0**			
✔	Ячейка 2					
✔	Ячейка 3	Схема **[2-электродная]**		Инверсия по току		
				Инверсия по потенциалу		
				Первая производная		
Разметка			**Форма разметки**			
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**		Сплайн	

Рисунок Б.7

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Рисунок Б.8

Сохраняют методику: в команде главного меню **«Сохранить методику»** или панели управления (например, **«Формирование ЗГЭ»).**

Запускают команду **«Запуск подготовки раствора»**. Комплекс проводит 1 измерение. Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте, как и перед нанесением золотой пленки. Электроды готовы к работе.

Б.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

После приготовления нового золото-графитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу золото-графитового электрода по контрольным пробам.

Для этого в окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «As»** или создают новую методику со следующими параметрами:

Методика						
Наименование [**Мышьяк**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**60**	**+0,600**		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
✔	**Очистка электрода**	**20**	**0,600**		-	✔	
✔	**Накопление**	**60**	**-1,000**		-	✔	✔
✔	**Успокоение**	**5**	**-0,600**				
✔	**Развертка**	**80 мВ/с**	**-0,600...0,600**				

Рисунок Б.9

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**80** %			
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Рисунок Б.10

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
✔ Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр 30		
✔ Ячейка 2				
✔ Ячейка 3	Схема **[2-электродная]**		Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка		**Форма разметки**		
[Ручная]	**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн	

Рисунок Б.11

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**As**	**0,050**	**100**	
2		0,000	0,000	

Рисунок Б.12

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или в панели управления (файл «**As**»).

Б.3 Измерение фона

В чистый кварцевый стаканчик вместимостью (20—25) см^3 пипеткой или дозатором вносят (1—2) см^3 раствора трилона Б концентрации 0,2 моль/дм^3 и (8—9) см^3 бидистиллированной воды, стаканчик помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду « **ФОН**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Запуск анализа фонового раствора»).

Снимают по 3—5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики мышьяка (или были менее 0,2 мкА).

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм^3. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

Б.4 Измерение пробы

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3—5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

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

Например:

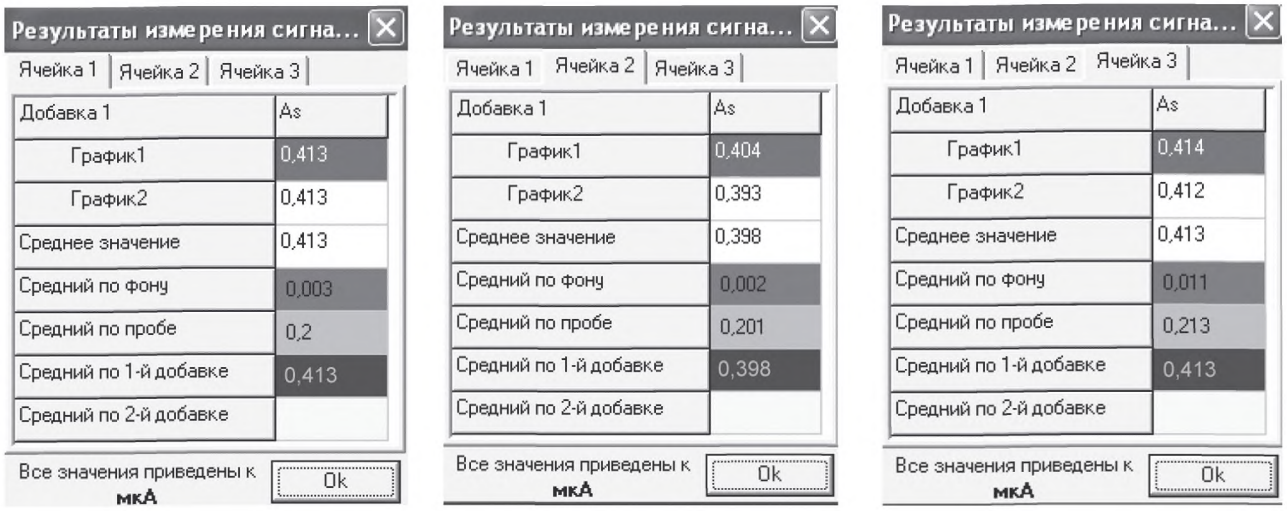


Рисунок Б.13

Б.5 Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе

Заполняют таблицу «**Количество**» , например:

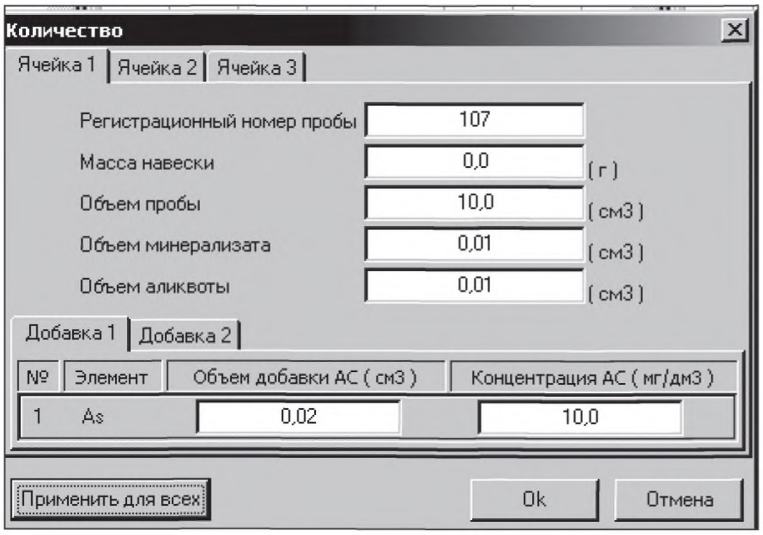


Рисунок Б.14

 Для перехода в таблицу «**Концентрация**» в главном окне на панели управления нажимают кнопку — «**Окно просмотра результатов анализа**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Вычисление концентрации») Например, получают:

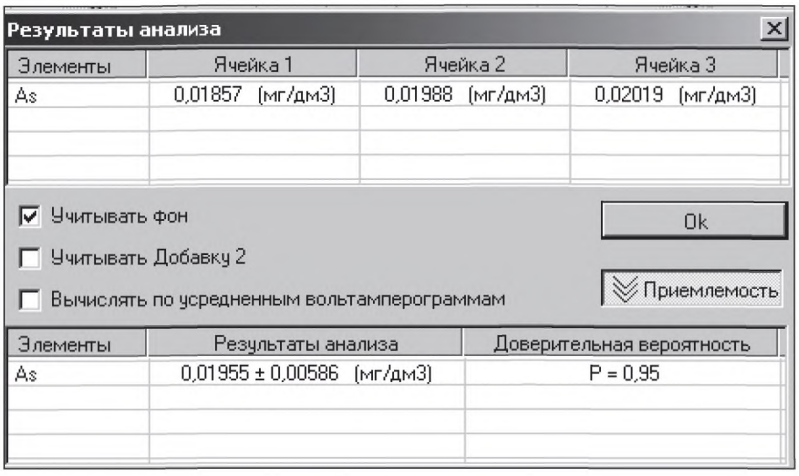


Рисунок Б.15

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, золото-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 золото-графитовых электродов следует повторить еще раз.

Б.6 Анализ пробы на содержание мышьяка

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

Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по разделу методики количественного химического анализа, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3—5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС мышьяка в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в два раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 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.

В окне **«Просмотр результатов измерения сигнала»** смотрят результаты разметки для всех типов вольтамперограмм во всех трех ячейках.

Б.7 Вычисление массовых концентраций определяемых элементов

В таблице **«Количество»** для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем добавки и ее концентрацию, объем аликвоты, объем минерализата, ставят одинаковые числа. Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа»** в главном окне на панели управления.

Б.8 Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **«Документ/Сохранить в архиве»**.

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **«Документ/Печать графиков»**.

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word по существующему шаблону отчета (см. инструкцию по эксплуатации). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

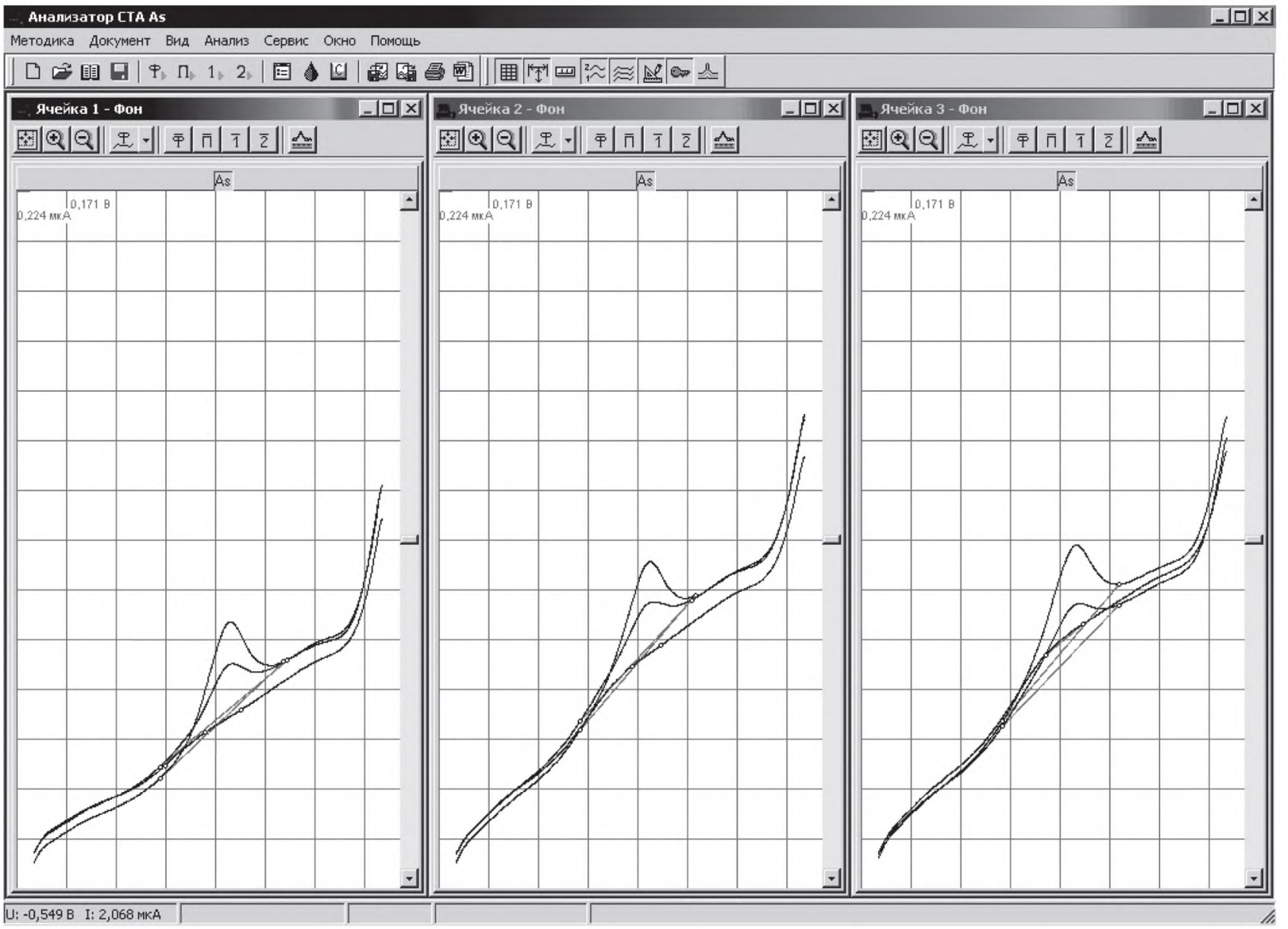


Рисунок Б.16 — Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

УДК 665.5:543.632.472:006.35 МКС 11.120.10

Ключевые слова: парфюмерно-косметическая продукция, инверсионно-вольтамперометрический метод, определение мышьяка

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

Сдано в набор 14.06.2016. Подписано в печать 29.08.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,96. Тираж 26 экз. Зак. 2081.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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

gost.e-ecolog.ru