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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32937— 2014

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения свинца

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 11 мая 2016 г. № 299-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32937—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 . . . 2
4 Отбор проб . . . 3
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды при выполнении измерений . . . 3
5.1 Условия безопасного проведения работ . . . 3
5.2 Требования к квалификации исполнителя . . . 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 . . . 5
7.1 Подготовка прибора к работе . . . 5
7.2 Подготовка лабораторной посуды . . . 6
7.3 Приготовление и хранение электродов . . . 6
7.4 Приготовление растворов . . . 7
7.5 Подготовка проб . . . 8
8 Выполнение измерений . . . 9
8.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту . . . 9
8.2 Анализ пробы . . . 9
9 Обработка и оформление результатов . . . 10
9.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе . . . 10
9.2 Проверка приемлемости результатов измерений . . . 10
10 Контроль качества результатов измерений при реализации метода 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 комплекса СТА (с программным обеспечением Windows) . . . 16
Библиография . . . 23

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения свинца

Perfumery and cosmetic production.
Anodic stripping voltammetric method of definition of lead

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

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

Диапазон содержаний определяемого элемента составляет от 0,2 до 30,0 мг/кг. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю или нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие соответственно меньшей или большей аликвоты подготовленной к измерению пробы.

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 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты[1)]

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. Технические условия

ГОСТ 2156—76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658—73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике[2)]

ГОСТ 5848—73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009.

[2)] 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.

Издание официальное

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

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Реактивы. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 17237—93 Изделия парфюмерные жидкие. Общие технические условия[1)]

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия.

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

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования[2)]

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 28303—89 Изделия косметические. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

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

ГОСТ 28767—90 Изделия декоративной косметики на жировой основе. Общие технические условия[3)]

ГОСТ 28768—90 Изделия декоративной косметики порошкообразные и компактные. Общие технические условия[4)]

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

ГОСТ 29189—91 Кремы косметические. Общие технические условия[5)]

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

ГОСТ 29228—91 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 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 Сущность метода

Метод основан на проведении ИВ-анализа раствора пробы после ее предварительной пробоподготовки.

Метод включает в себя предварительную подготовку проб ПКП путем «мокрой» минерализации.

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

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

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

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

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

Метод ИВ-анализа подготовленной пробы основан на способности элемента, осажденного на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от массовой доли определяемого элемента. Процесс электроосаждения на индикаторном электроде проходит при заданном отрицательном потенциале электролиза, равном минус 1,1 В, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от минус 0,8 до 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума регистрируемого анодного пика (аналитического сигнала) свинца в растворе фонового электролита равен (минус 0,4 ± 0,1) В.

Массовая доля элемента в пробе определяется по методу добавок аттестованной смеси (АС) определяемого элемента.

Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

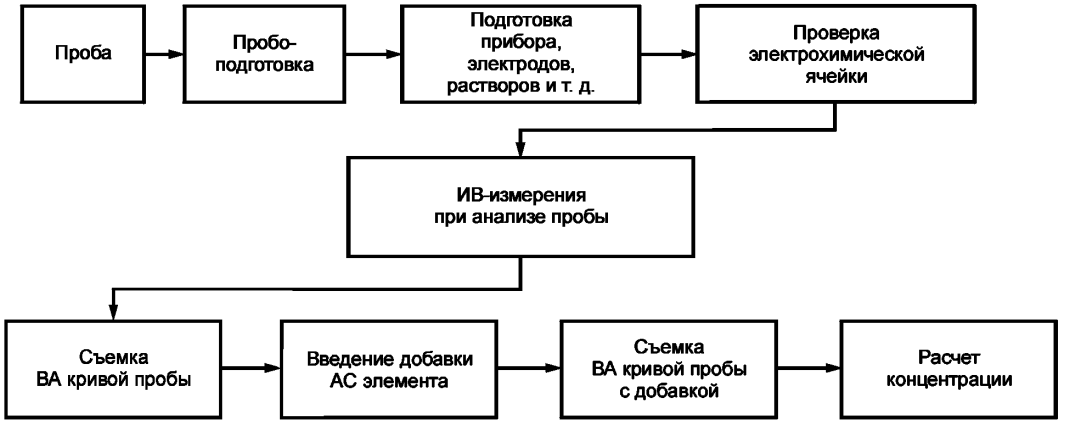


Рисунок 1 — Основные этапы анализа проб методом ИВ

4 Отбор проб

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции (по ГОСТ 28303, ГОСТ 29188.0, ГОСТ 17237[1)], ГОСТ 28767[1)], ГОСТ 28768[2)], ГОСТ 29189[3)] и др.).

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

5 Требования безопасности, охраны 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.

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

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

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

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 Металлическую ртуть (не более 1 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

5.1.8 Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа).

5.1.9 Источник ультрафиолетового облучения должен находиться в вытяжном шкафу.

5.1.10 Запрещается работать без защитных очков или защитного экрана, не пропускающих ультрафиолетовое излучение.

5.2 Требования к квалификации исполнителя

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 лабораторных 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

Серийный вольтамперометрический анализатор (типа СТА или др.) в комплекте с IBM-совместимым компьютером с системой сбора и обработки данных или полярограф (ПУ-1 или др.).

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

Электролитическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод — ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути от 10 до 15 мкм и рабочей поверхностью от 0,2 до 0,3 $см^3$;
- электрод сравнения — хлорсеребряный 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 20 $см^3$.

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

Дозаторы типа ДП-1-50; ДП-1-200; ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл и относительной погрешностью не более 5 % по ГОСТ 28311.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 °С с погрешностью измерений ± 15 °С или муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736 или

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009.

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

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 ЩТ.

Секундомер, 2-го класса точности, допустимая погрешность ± 1,8 с.

6.2 Посуда

6.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227, ГОСТ 29228.

6.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0 и 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0, 15,0 $см^3$; колбы конические вместимостью 200, 300 $см^3$.

6.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460.

6.3 Реактивы и материалы

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

Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/$см^3$ и не более 10,0 мг/$см^3$.

Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос. ч.

Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос. ч. или по ГОСТ 3118 х. ч.

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

Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

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

Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1—14.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Примечания

1 Допускается использовать другие средства измерений, оборудование, аппаратуру, материалы и 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.

3 При отрицательных результатах контроля качества реактивов соляная и азотная кислоты могут перегоняться с использованием аппаратов по ГОСТ 28165.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническим описанием прибора согласно таблице 1.

[1)] На территории Российской Федерации Государственные стандартные образцы состава раствора ионов свинца — ГСО 7252, ГСО 7012.

Таблица 1 — Задаваемый режим работы прибора при определении массовой концентрации свинца

Режим работы прибора	Параметры
Система измерений	Двухэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения	 Ртутно-пленочный электрод Хлорсеребряный электрод
Развертка	Анодная
Режим регистрации вольтамперограмм	Постояннотоковый
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	Минус 1,1
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	Минус 0,8
Конечное напряжение развертки, В	0,0
Потенциал очистки электрода, В	0,10
Время очистки электрода, с	20
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	20—180
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50—100
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	Минус 0,4
Фоновый электролит	Муравьиная кислота 0,4 моль/дм^3

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят в соответствии с приложением Б.

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.

Кварцевые стаканчики 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 на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре от 300 до 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре от 500 до 600 °С в течение 10—15 мин. в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

Стаканчики для пробоподготовки (непосредственно перед взятием навесок) дополнительно обрабатывают раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (поместив стаканчики с раствором в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при открытой крышке) при температуре 170 °С в течение 7 мин., затем выливают содержимое, стаканчики ополаскивают бидистиллированной водой, сушат.

Для ультрафиолетового (УФ) облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом: стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в ячейку протирают наружные стенки стаканчика фильтровальной бумагой.

7.3 Приготовление и хранение электродов

7.3.1 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода (РПЭ)

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром (0,8—1,1) мм, длиной (5—10) мм, площадь поверхности составляет (0,2—0,3) см^2. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной (10—15) мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на (2—3) с,

затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении не амальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности электрод протирают фильтровальной бумагой.

После проведения анализа рабочую поверхность электродов ополаскивают бидистиллированной водой.

Хранят электроды, погрузив рабочую часть в бидистиллированную воду.

7.3.2 Приготовление и подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют 1,0 моль/дм^3 раствором хлорида калия, закрывают пробкой.

Хранят электрод в растворе калия хлорида концентрации 1,0 моль/дм^3. Заполнение электродов производят не реже одного раза в две недели.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Основной раствор (далее — ОР), содержащий 100,0 мг/дм^3 свинца.

Приготовление из государственного стандартного образца состава раствора с аттестованной концентрацией элемента 1,0 мг/см^3 .

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава свинца и доводят объем до метки 0,1 моль/дм^3 раствором соляной кислоты.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

Срок хранения основного раствора составляет не более 6 мес.

7.4.2 Аттестованные смеси АС-1 и АС-2 с содержанием по 10,0 и 1,0 мг/дм^3 свинца готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3 согласно таблице 2.

Таблица 2 — Приготовление аттестованных смесей

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

Срок хранения АС-1 — в течение 30 дней; АС-2 — в течение 14 дней.

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

7.4.4 Соляную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная соляная кислота должна быть концентрации не менее 6 моль/дм^3. Перегонке подвергается кислота, не имеющая классификацию ос. ч.

7.4.5 Приготовление раствора хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.

На аналитических весах берут навеску хлорида калия массой 7,46 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.6 Раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 помещают 1,0 см^3 соляной кислоты концентрации 10,0 моль/дм^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

7.4.7 Раствор муравьиной кислоты — фоновый раствор готовят непосредственно в процессе проведения ИВ-измерений.

Для этого в кварцевый стаканчик для ИВ-измерений помещают 10,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

7.5 Подготовка проб

Мешающие влияния на результаты определения массовой концентрации свинца устраняются в процессе пробоподготовки.

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные пробы.

Таблица 3 — Рекомендуемые массы навесок и объемы аликвот для анализа

Анализируемый объект	Навеска пробы, г	Рекомендуемый объем аликвоты для анализа, $см^3$
Тушь различных цветов	0,1—0,2	0,1—2,0
Помада различных цветов, жирные тени, жирные румяна	0,1—0,5	0,2—2,0
Крем любого состава	0,5—1,0	1,0—5,0
Тени сухие, румяна сухие, сухая пудра	0,1—0,5	0,2—2,0
Жидкая парфюмерно-косметическая продукция	0,5—2,0	0,1—3,0

7.5.1 В чистые кварцевые стаканчики объемом (20—25) $см^3$ помещают навески анализируемой пробы в соответствии с таблицей 3, взятые с точностью до 0,001 г, добавляют по 3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре от 90 до 110 °С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре от 110 до 130 °С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчики в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», повышают температуру до 450 °С, закрывают крышку, выдерживают 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре 5—7 мин.

7.5.2 Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 130 °С.

В охлажденные стаканчики добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре от 130 до 135 °С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре от 130 до 135 °С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчики в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», повышают температуру до 450 °С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 20 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре от 5 до 7 мин.

7.5.3 Обработку пробы по 7.5.2 повторяют до получения золы без черных угольных включений.

7.5.4 В стаканчики с полученным осадком (по 7.5.3) добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке), раствор упаривают при температуре от 120 до 140 °С до влажных солей (не досуха). Стаканчики снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают, добавляют по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Проба готова к ИВ-измерениям массовой концентрации свинца.

Раствор должен быть прозрачным, если есть небольшой осадок, дают возможность ему осесть. Аликвоту для анализа отбирают из прозрачной части раствора.

Из полученного раствора (далее — минерализат) ($V_{мин}$ = 10,0 см^3) для ИВ-измерения массовой концентрации свинца отбирают аликвоту объемом ($V_{ал}$) (0,10—5,0) см^3 с точностью до 0,01 см^3 (объем аликвоты зависит от содержания элемента в пробе).

Срок хранения раствора не более 8 час.

7.5.5 Подготовку холостой пробы проводят аналогично (по 7.5.1—7.5.4), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

8 Выполнение измерений

Комплекс аналитический вольтамперометрический должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации и на примере работы комплекса СТА в соответствии с приложением Б.

При использовании полярографа: полярограф предварительно должен быть подготовлен по 7.1.

8.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

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

Оптимальными качествами реактивов, электродов и посуды считаются такие, когда получаются аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 0,1 мкА), в условиях, указанных для определения искомого элемента.

8.1.2 В прокаленный в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевый стаканчик вместимостью от 20 до 25 см^3 с помощью пипетки или дозатора вносят 10,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку.

8.1.3 Помещают ячейку в фокус ртутно-кварцевой лампы.

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

8.1.5 Устанавливают чувствительность прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм, время электролиза — 120 с.

8.1.6 Перемешивают раствор в течение 300 с.

8.1.7 Проводят процесс электролиза в растворе фонового электролита в течение 120 с при заданной чувствительности полярографа.

8.1.8 По окончании электролиза отключают перемешивание и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,8 до 0,0 В.

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

8.1.10 Операции по 8.1.1—8.1.8 повторяют 3—5 раз.

8.1.11 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм стаканчик, раствор фонового электролита и индикаторный электрод считают готовыми к проведению измерений, содержимое стаканчика не выливают. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 8.1.1—8.1.10.

8.2 Анализ пробы

8.2.1 В стаканчик, подготовленный к проведению измерений по 8.1, пипеткой или дозатором вносят аликвоту анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 7.5, объемом 0,1—5,0 см^3.

8.2.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электролитическую ячейку в фокусе ртутно-кварцевой лампы.

8.2.3 Повторяют последовательно операции по 8.1.4—8.1.9.

8.2.4 Если высоты анодных пиков элемента превышают 200 мм, то изменяют чувствительность прибора (загрубляют) или уменьшают время накопления в соответствии с содержанием элемента в пробе. Если высоты анодных пиков элемента меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электролиза.

8.2.5 Операции по 8.1.7—8.1.9 повторяют три раза в выбранных по 8.2.4 условиях.

8.2.6 Измеряют высоты анодных пиков определяемого элемента.

8.2.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков элемента на вольтамперных кривых увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальными.

Добавку следует вносить в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации раствора фонового электролита и избежать учета разбавления анализируемой пробы.

8.2.8 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС свинца по 8.1.7—8.1.9 три раза (то есть в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

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

8.2.10 Выливают содержимое стаканчика.

8.2.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой, кварцевый стаканчик прокаливают.

8.2.12 Операции по 8.2.1—8.2.11 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

9 Обработка и оформление результатов

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций элемента 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 определяемого элемента, расчет массовой концентрации элемента в пробе (мг/кг) проводят следующим образом.

9.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации аналитического сигнала в растворе анализируемой пробы с добавкой АС определяемого элемента, получают значение I_2.

9.1.2 Содержание определяемого элемента (X_i), мг/кг, в пробе вычисляют 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) элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/$дм^3$;

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

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

I_2 — величина максимального анодного тока элемента 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 Аналогичные вычисления проводят для «холостой» пробы.

9.1.5 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают реальное содержание элемента в каждой из параллельных проб, вычитая из X_1 и X_2 результат «холостой» пробы.

9.2 Проверка приемлемости результатов измерений

9.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости r. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 4.

Таблица 4 — 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 четырех результатов параллельных определений), $CR_{(4)}$
Свинец	От 0,2 до 30 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,33 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия:

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

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается по выражению, приведенному в таблице 4, для среднего арифметического значения результатов двух параллельных определений по формуле:

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

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

9.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} — X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше критической разности $CR_{(4)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений.

Если размах ($X_{max} — X_{min}$) больше CR_4, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений.

Значения критической разности для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

9.3 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 5.

Таблица 5 — Диапазон 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,%
Свинец	От 0,2 до 30,0 включ.	9	14	30

9.4 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 метода в лаборатории

10.1 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при проведении отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

10.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении метода выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т. д.).

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят в соответствии с приложением 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 промежуточной 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 ГОСТ ИСО 5725-6[1)], раздел 6.

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 ГОСТ ИСО 5725-6[1)], подпункт 5.3.2.1, по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 6, или к критической разности для двух средних арифметических значений результатов измерений в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6[1)], подпункт 5.3.2.2.

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

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

Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,2 до 30,0 включ.	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ — среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.	

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

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

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 пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- 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 из результатов двух параллельных определений.

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

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях 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 $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры:

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

Для среднего арифметического значения результатов, полученных в условиях промежуточной прецизионности $\left(\overline{\overline{X}}\right)$, 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 $\left(\overline{X}_1, \overline{X}_2\right)$, 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 определяемого элемента. Добавка АС элемента 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:

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

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

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

C — величина добавки АС элемента.

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

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

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

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

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

$$K_к \le K_д. \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

А.5.1 Образцами для контроля являются МСО анализируемых объектов с аттестованными концентрациями элементов. Образцами также могут служить анализируемые пробы с отсутствием данного элемента или с очень малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (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:

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

Норматив контроля точности K рассчитывают по формуле:

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

где δ — значение приведено в таблице 1, %.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_к \le K. \qquad (А.11)$$

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 комплекса СТА (с программным обеспечением Windows)

Комплекс СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации на данный вольтамперометрический комплекс.

Б.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- индикаторный электрод — ртутно-пленочный (катод), подготовленный по 7.3.1 — гнездо РЭ;
- электрод сравнения — хлорсеребряный (анод), подготовленный по 7.3.2 — гнездо ХСЭ.

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20—25 $см^3$, подготовленные по 7.2.

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.

Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую. Для этого проводят операции по Б.1.1 или по Б.1.2.

Б.1.1 Для загрузки существующей методики выбирают на панели управления пункт « **МЕТОДИКА/ ОТКРЫТЬ».** В окне выбора файла выбирают файл методики **«Отмывка для ТМ»** и нажимают кнопку **«ОТКРЫТЬ»**.

Б.1.2 Создание новой методики (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Создание новой методики»). На рисунках Б.1 — Б.9 приведен пример интерфейса программного обеспечения для выполнения измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА для определения массовых концентраций свинца.

В главном меню выбирают пункт « **Методика/Новая методика»**. Вводят следующие параметры:

Методика						
Наименование [**Отмывка для ТМ**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**120**	0,1000	-		✔
	Обработка раствора	0	0,000	-		
	Обработка электрода	0	0,000 0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000	-		
	Накопление	0	0,000	-		
✔	**Успокоение**	**2**	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** мВ			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			
Окончание импульса	%			
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**			

Рисунок Б.2

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.3

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

Рисунок Б.4

Для сохранения текущей методики под новым именем выбирают в главном меню пункт «**Методика/Сохранить**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Сохранение методики в виде нового файла»).

Б.1.3 В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 12,0—15,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,05—0,07 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду «**Запуск подготовки раствора**».

После завершения одного цикла содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2—3 раза бидистиллированной водой.

Б.1.4 Еще раз повторяют операции по Б.1.3.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

Б.2.1 Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт «**МЕТОДИКА/ОТКРЫТЬ**». В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку «**ОТКРЫТЬ ФАЙЛ**» (например, «ТМ косметика»).

Б.2.2 Создание новой методики

В главном меню выбирают пункт «**Методика/Новая**». В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры для определения свинца в пробах парфюмерно-косметической продукции.

Методика						
Наименование [**Определение Pb в косметике**						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**300**	**0,1000**		✔		✔
✔	**Обработка раствора**	**10**	**0,100**		✔		✔
✔	**Обработка электрода**	**10**	**-1,400**	**0,100**	✔		✔
✔	**Очистка электрода**	**20**	**0,100**				✔
✔	**Накопление**	**20 ... 180**	**-1,100**		✔		✔
✔	**Успокоение**	**5**	**-0,800**				
✔	**Развертка**	**90 мВ/с**	**-0,800 ... 0,000**				

Рисунок Б.5

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**95** %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**	↓		

Рисунок Б.6

Трасса		Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
✔	**Ячейка 1**	Число опытов **[5]**	Фильтр **20**			
✔	**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	**Pb**	**-0,400**	**100**	

Рисунок Б.8

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Pb**	25		30

Рисунок Б.9

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления « » (например, «Pb косметика»).

Б.2.3 Измерение фона

В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по Б.1 приложения Б, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0—12,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду « **ФОН**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 3—5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пика определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по Б.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовал пик определяемого элемента (или был менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

Б.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;

2) при неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

Б.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по Б.2, установив в трассе время накопления 60 с.

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора свинца концентрации 1,0 мг/дм^3.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием свинца 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 1,0 см^3.

Б.3.3 Измерение пробы (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Запуск анализа пробы»).

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

Б.3.4 Измерение пробы с добавкой (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС элемента — по 0,02 см^3 аттестованного раствора свинца концентрации 1,0 мг/дм^3.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3—5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы».

В окне «**Результаты измерения сигналов** » отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм, например:

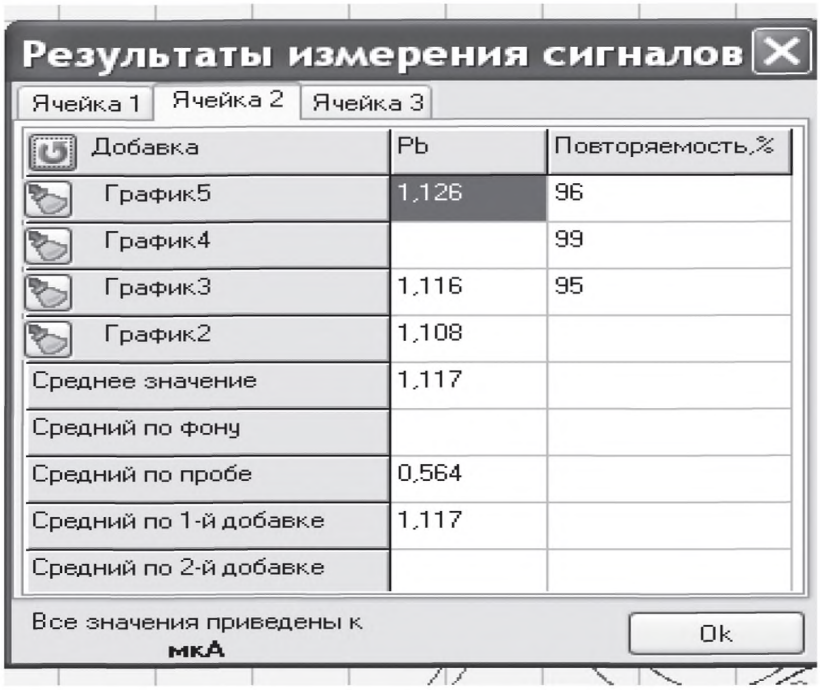


Рисунок Б.10

Б 3.5 Расчет массовой концентрации элемента в контрольной пробе

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

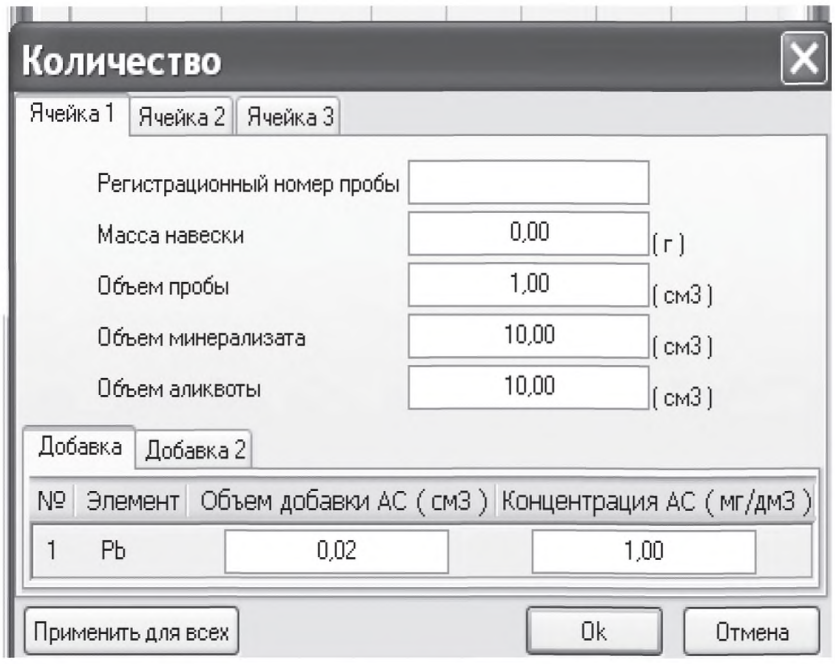


Рисунок Б.11

Б 3.6 Для перехода в таблицу «Концентрация» в главном окне на панели управления нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Вычисление концентрации»).

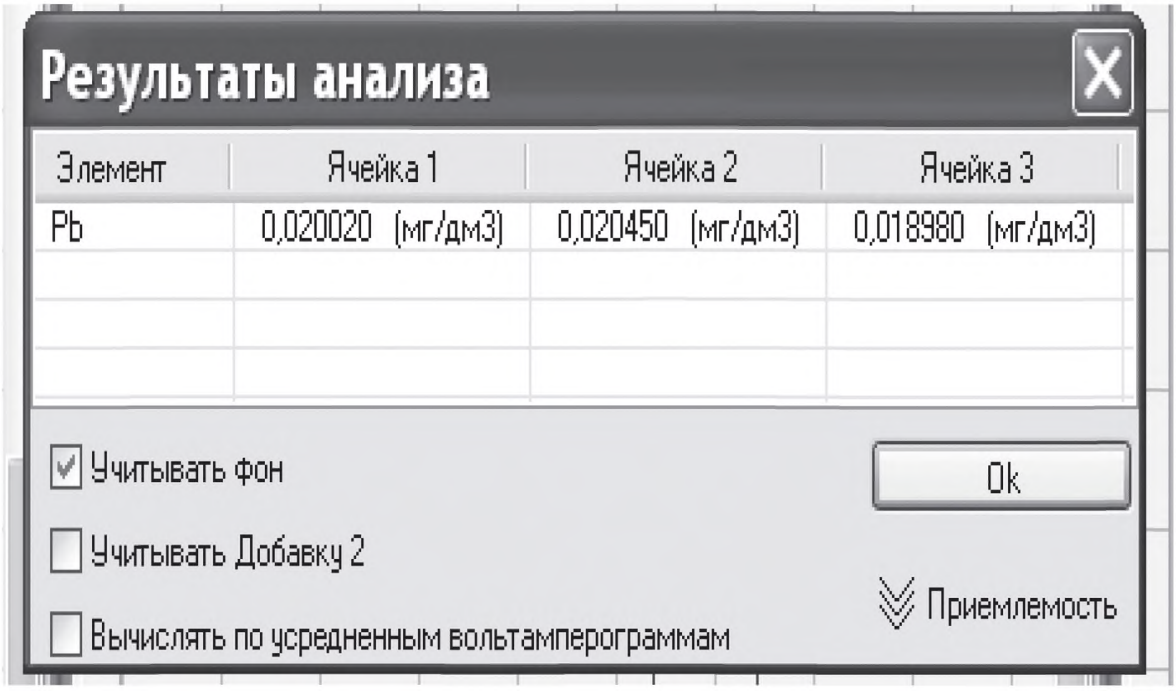


Рисунок Б.12

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 25 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

Дальнейшие операции проводят по Б.4.

Б.4 Анализ пробы на содержание свинца

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

Б.4.1 В проверенные по Б.2 на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу 7.5.

Б.4.2 Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. инструкцию по эксплуатации «Запуск анализа пробы»). 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»).

Б.4.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС элемента в таком объеме, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза. В трассе отключают этап «Подготовка раствора». 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.4.4 Вычисление массовой концентрации определяемого элемента

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески (объем) пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объем и концентрацию внесенной добавки АС элемента.

Б.4.5 Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» на панели управления.

В таблице представлены значения массовой концентрации свинца для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку «**Приемлемость**», в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Б.5 Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку « **Сохранить файл архива**» или в главном меню выбирают пункт «**Документ/Сохранить файл архива**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку « **Печать кривых вольтамперограмм**» или в главном меню выбирают пункт «**Документ/Печать**» (см. инструкцию по эксплуатации раздел «Печать»).

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 (см. инструкцию по эксплуатации).

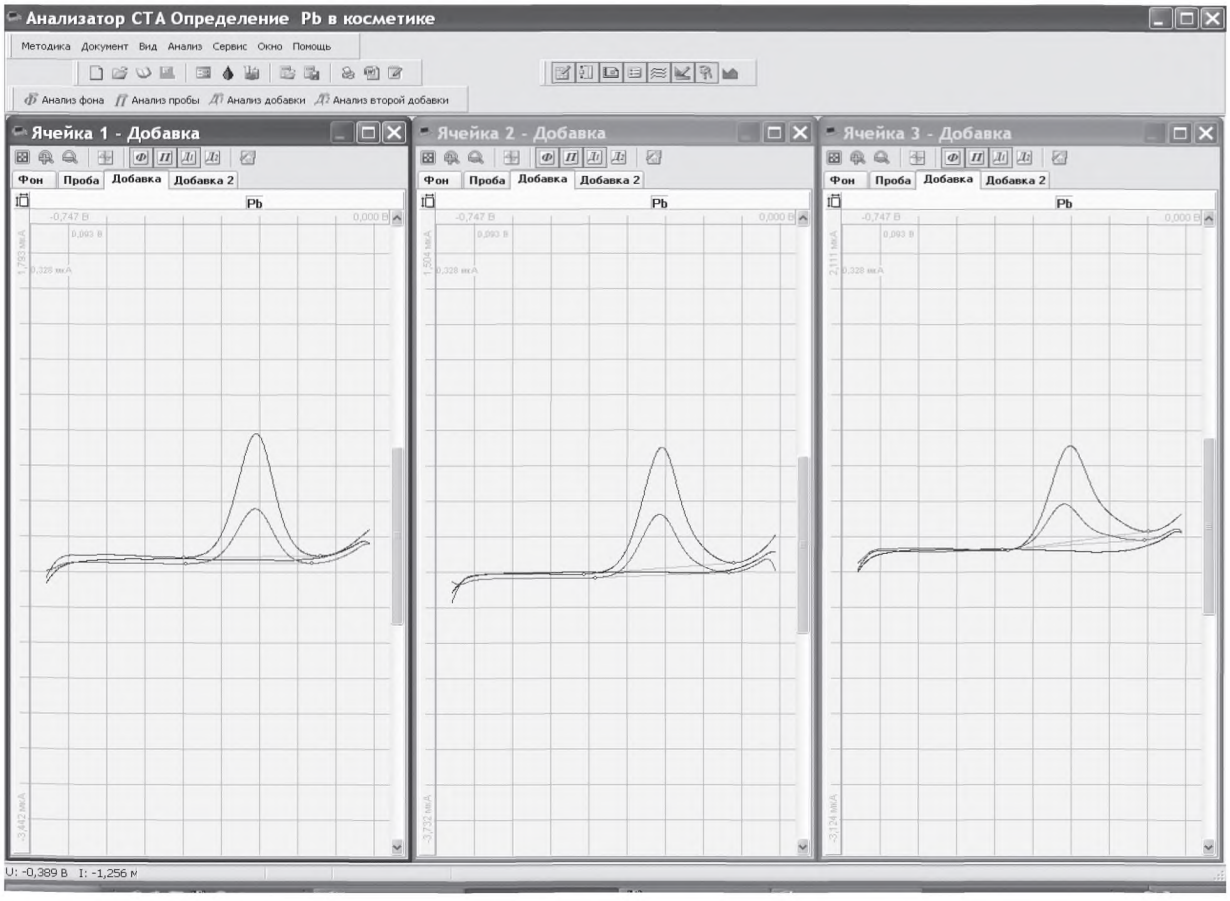


Рисунок Б.13 — Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавкой АС при определении свинца

Библиография

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

УДК 665.5:543.272.82:006.35 МКС 71.100.70

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

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

Сдано в набор 16.05.2016. Подписано в печать 22.08.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26.

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