ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АЛКОГОЛЬНАЯ ПРОДУКЦИЯ И СЫРЬЕ ДЛЯ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА

Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным унитарным предприятием «Московское качество», Научно-производственной коммерческой фирмой «Аквилон», Сергиево-Посадским Центром стандартизации и метрологии, Томским политехническим университетом, Государственным научно-техническим центром метрологии систем экологического мониторинга «Инверсия» Госстандарта России, Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы Госстандарта России

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность», Управлением продукции сельскохозяйственного производства, пищевой, легкой и химической продукции Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 5 ноября 2001 г. № 452-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2009 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2001
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2009

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АЛКОГОЛЬНАЯ ПРОДУКЦИЯ И СЫРЬЕ ДЛЯ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА

Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы

Alcoholic products and raw material for it's production.
Inversion-voltammetric method for determination of cadmium, lead, zinc, copper, arsenic, mercury, iron and total sulphur dioxide content

Дата введения 2003—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на алкогольную продукцию и сырье для ее производства: спиртные напитки, вина, виноматериалы, этиловый спирт и другое сырье (далее продукция) и устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания (массовой концентрации) кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, а также железа и общего диоксида серы в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

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

ГОСТ 1973—77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174—77 Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217—77 Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236—77 Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4456—75 Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4520—78 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 4526—75 Магний оксид. Технические условия
ГОСТ 5841—74 Гидразин сернокислый
ГОСТ 5964—93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328—82* Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11088—75 Магний нитрат 6-водный. Технические условия
ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104—88** Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 26929—94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов
ГОСТ 28165—89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29225—91 (ИСО 1775—75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12—2004 Стандартизация в Российской Федерации. Термины и определения
ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ Р 51135—98 Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа.
ГОСТ Р 51144—98 Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб
ГОСТ Р 52472—2005 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа
СанПиН 2.3.2.1078—2001 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов

3 Определения, обозначения и сокращения

В настоящем стандарте используют определения, обозначения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315 (ГСО), ГОСТ Р 1.12, ГОСТ Р 8.563, СанПиН 2.3.2.1078.

4 Сущность метода

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости силы тока, проходящего через ячейку анализатора, от массовой концентрации определяемого в пробе элемента и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 7328—2001.
** С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов (веществ) в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее — измерительного) электрода;
- электрохимическое накопление элементов (веществ) на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленных элементов (веществ) при развертке потенциала при заданных параметрах проведения измерений.

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на способности анализируемого элемента (вещества) электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме индикаторного электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента (вещества). Высота пика элемента (вещества), регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента (вещества) в растворе.

5 Диапазоны измерений массовых концентраций анализируемых в продукции элементов (веществ) и характеристики погрешностей результатов измерений

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации определяемых элементов в алкогольной продукции в диапазонах измерения и с погрешностями измерений при вероятности $P = 0,95$, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазоны измерений массовых концентраций анализируемых в продукции элементов (веществ) и границы относительных погрешностей результатов измерений

Анализируемый элемент	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности измерений ($\pm\delta$ %) при $P = 0,95$
Кадмий	0,001—1,0 включ.	32
Свинец	0,001—1,0 включ	28
Медь	0,001—20,0 включ.	20
Цинк	0,01—100,0 включ.	25
Мышьяк	0,002—0,01 включ. Св. 0,01	25 20
Ртуть	0,0001—0,001 включ. Св. 0,001	25 15
Железо (общее)	0,03—10,0 включ. Св. 10,0—20,0 включ.	16 12
Общий диоксид серы	5,0—50,0 включ. Св. 50,0—500,0 включ.	27 18

6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С . . . . . 25±5
атмосферное давление, мм рт.ст. . . . . 760±30
относительная влажность воздуха, % . . . . . 65±15
частота питающей сети, Гц . . . . . 50±0,5
напряжение питания в сети, В . . . . . 220±10

7 Отбор проб

Отбор проб по ГОСТ Р 52472 для водок, ГОСТ 5964 — для спирта, ГОСТ Р 51135 для ликероводочных изделий, ГОСТ Р 51144 — для продукции винодельческой промышленности.

8 Измерение массовой концентрации кадмия, свинца, цинка, меди

8.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

8.1.1 Анализатор вольтамперометрический утвержденного типа с трехэлектродным (двухэлектродным) датчиком (измерительный электрод из графита, включая пасту, стеклоуглерода, угле-

ситала, серебра, золота; вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими и техническими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм^3 . . . . . — $5 \cdot 10^{-4}$

предел допускаемой относительной погрешности

измерений, % . . . . . — не более 20

предел СКО (среднеквадратическое отклонение)

случайной составляющей погрешности измерений, % . . — не более 5

8.1.2 ГСО состава водных растворов ионов металлов с аттестованным значением массовой концентрации ионов 1,0 г/дм^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (при $P = 0,95$). Например:

ГСО ионов кадмия 5690—93 или 7472—98 [1];

ГСО ионов свинца 7012—93 или 7252—96 [2];

ГСО ионов цинка 8053—94 или 7227—96 [3];

ГСО ионов меди 7998—93 или 7226—96 [4].

Допускается применение других ГСО ионов кадмия, свинца, цинка и меди с метрологическими характеристиками не ниже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

8.1.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

8.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.

8.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности, вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

8.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25; 50; 100; 200; 250; 500; 1000 см^3; цилиндры вместимостью 10; 25; 50 см^3; пробирки мерные вместимостью 10; 15; 20 см^3.

8.1.7 Дозаторы типа ДП-1-5-40; ДП-1-40-200 или другие с дискретностью доз 1,0 или 2,0 мкл с пределом допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности ±5 % при температуре (20 ± 2) °С.

8.1.8 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры 40 °С—150 °С.

8.1.9 Аналитический автоклав (многооперационный комплекс пробоподготовки МКП-4) [5] или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры 200 °С—1100 °С.

8.1.10 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165.

8.1.11 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом.

8.1.12 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

8.1.13 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20—30 см^3 по ГОСТ 25336.

8.1.14 Чаши выпарительные вместимостью 20—50 см^3 фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908.

8.1.15 Колбы конические КН-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

8.1.16 Воронки фильтрующие ВФ-1-32ПОР 40ТХС, В-25-312ХС, В-36-50ХС по ГОСТ 25336.

8.1.17 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

8.1.18 Эксикатор по ГОСТ 25336.

8.1.19 Штатив химический лабораторный.

8.1.20 Калий хлористый по ГОСТ 4234.

8.1.21 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

8.1.22 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

8.1.23 Кислота серная по ГОСТ 4204.

8.1.24 Кислота соляная по ГОСТ 14261.

8.1.25 Магний нитрат, 6-водный по ГОСТ 11088.

8.1.26 Магний оксид по ГОСТ 4526.

8.1.27 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

8.1.28 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

8.1.29 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

8.1.30 Смесь хромовая.

8.1.31 Ртуть (II) азотнокислая, 1-водная по ГОСТ 4520.

Примечание — Все реактивы должны быть квалификации ос. ч. или х. ч.

8.2 Порядок подготовки к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть выполнены следующие работы: подготовка посуды, приготовление растворов, подготовка анализатора, подготовка проб.

8.2.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно ополаскивают водопроводной водой, несколько раз — дистиллированной водой по ГОСТ 6709, а затем трижды — бидистиллированной водой.

При выполнении измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди и цинка непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают раствором азотной кислоты концентрации c (HNO_3) = 1 моль/дм^3 и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

8.2.2 Приготовление растворов

8.2.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3; 7,6 см^3 концентрированной азотной кислоты (d = 1,37 г/см^3) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl) = 1 моль/дм^3: 82,5 см^3 концентрированной соляной кислоты (d = 1,185 г/см^3) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.3 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) концентрации c ($HgNO_3 \cdot H_2O$) = = 0,01 моль/дм^3: 0,343 г ртути (II) азотнокислой 1-водной помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, цилиндром добавляют 50 см^3 азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 и перемешивают до полного растворения, после чего содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

8.2.2.4 Приготовление раствора фонового электролита: в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 цилиндром вносят 50 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3, затем пипеткой вносят 10 см^3 раствора азотнокислой ртути концентрации 0,01 моль/дм^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения): в колбу вместимостью 200 см^3 наливают 100 см^3 бидистиллированной воды и добавляют небольшими порциями хлористый калий, растворяя его до насыщения.

8.2.2.6 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl) = 2 моль/дм^3 (для очистки измерительного электрода): в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с небольшим количеством бидистиллированной воды вносят 16,5 см^3 концентрированной соляной кислоты и после перемешивания доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.7 Приготовление основных растворов ионов (кадмия, свинца, цинка и меди) массовой концентрации 100,0 мг/дм^3.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента (кадмия, свинца, цинка и меди) из ГСО по 8.1.2. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см^3 раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения основных растворов — 1 год.

8.2.2.8 Приготовление градуировочных растворов ионов кадмия, свинца, цинка и меди массовой концентрации 10,0 и 1,0 мг/дм^3.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента разбавлением бидистиллированной водой соответствующих основных растворов, приготовленных по 8.2.2.7. Объемы растворов по 8.2.2.7, вместимость мерных колб, массовые концентрации и сроки хранения растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Приготовление градуировочных растворов ионов кадмия, свинца, цинка и меди

Массовая концентрация основного раствора, мг/дм^3	Объем раствора, см^3	Вместимость мерной колбы, см^3	Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
100	1	100	1,0	Готовят в день анализа

8.2.2.9 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов, кроме указанных в таблице 2, — 6 мес.

8.2.3 Подготовка анализатора к выполнению измерений

Анализатор и электроды подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации и паспортом. Режимы выполнения измерений выбирают в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации или паспорта и приложения Б.

8.2.4 Отбор проб по разделу 7.

8.2.5 Подготовка проб

8.2.5.1 Минерализацию двух параллельных проб продукции проводят в соответствии с ГОСТ 26929. Допускается минерализация проб продукции в аналитическом автоклаве [6].

8.2.5.2 Минерализованную пробу продукции растворяют в 1 — 5 $см^3$ раствора соляной кислоты, приготовленной по 8.2.2.2, количественно переносят бидистиллированной водой в пробирку вместимостью 20 $см^3$ и содержимое пробирки доводят до метки.

8.2.5.3 В пробирку вместимостью 20 $см^3$ пипеткой помещают 2 — 5 $см^3$ раствора минерализованной пробы, полученной по 8.2.5.2, и доводят содержимое пробирки до метки раствором фонового электролита, приготовленного по 8.2.2.4.

8.2.6 Раствор «холостой» пробы подготавливают к измерению, выполняя операции по 8.2.5.1 — 8.2.5.3, используя вместо пробы продукции бидистиллированную воду.

8.2.7 В винах белых сухих и полусухих, шампанском и водках (для экспресс-анализа содержания кадмия, свинца, цинка и меди в пробах) допускается исключение из пробоподготовки минерализации проб по 8.2.5.1 — 8.2.5.2.

Пробу продукции объемом 2 $см^2$ помещают в пробирку и доводят до объема 20 $см^3$ раствором фонового электролита.

8.3 Порядок проведения измерений

8.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

8.3.2 Измерения проводят на двух параллельных пробах продукции. При этом выполняют следующие основные операции:

- регистрацию вольтамперограммы раствора «холостой» пробы;
- регистрацию вольтамперограммы раствора пробы продукции;
- регистрацию вольтамперограммы раствора пробы продукции с добавками градуировочного раствора.

8.3.3 На вольтамперограмме одновременно регистрируются высоты пиков кадмия, свинца, цинка и меди, пропорциональные массовой концентрации определяемых элементов в растворе.

Регистрацию вольтамперограмм растворов: «холостой» пробы, пробы продукции и пробы продукции с добавками выполняют при одних и тех же параметрах проведения измерений (приложение Б).

8.3.4 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом анализатора.

8.3.5 Добавки градуировочных растворов с массовой концентрацией ионов 1,0 или 10,0 $мг/дм^3$, приготовленных по 8.2.2.8, вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. При регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавками высота пика определяемого элемента должна увеличиваться в 1,5 — 3 раза. Суммарный объем всех добавленных растворов не должен превышать 10 % объема раствора пробы.

8.3.6 Добавки градуировочных растворов кадмия, свинца и цинка вводят в пробу одновременно, после чего выполняют измерения.

8.3.7 Добавки градуировочных растворов меди вводят после того, как выполнены измерения по 8.3.6.

8.3.8 После выполнения измерений очистку измерительного электрода выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.3.9 Регистрация результатов измерений

Результаты измерений каждой параллельной пробы продукции (X_1 и X_2) и режимы анализатора при измерениях записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных анализатора и могут быть выведены на дисплей или принтер, сформированы в отчеты.

8.4 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений каждой параллельной пробы продукции (X_1 и X_2) и расчет массовой концентрации элемента в продукции $\overline{X}_{ср}$ выполняет система сбора и обработки данных анализатора. Результаты измерений каждой параллельной пробы продукции могут быть распечатаны на принтере.

8.5 Характеристики погрешности измерений массовых концентраций определяемых элементов и нормативы контроля характеристик погрешности

Характеристики погрешности измерений и значения нормативов контроля характеристик погрешности приведены в таблице 3.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости — d), не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости D), не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 — Характеристики относительных погрешностей измерений массовых концентраций анализируемых элементов (веществ) и значения нормативов контроля характеристик погрешности

Определяемый элемент (вещество)	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ % (P = 0,95)	Нормативы контроля, % (P = 0,95)	
			воспроизводимости, $D_{отн}$	сходимости, $d_{отн}$
Кадмий	0,001—1,0 включ.	32	45	15
Свинец	0,001—1,0 включ.	28	40	21
Медь	0,001—20,0 включ.	20	25	10
Цинк	0,01—100,0 включ.	25	35	14
Мышьяк	0,002—0,01 включ. Св. 0,01	25 20	33 25	18 18
Ртуть	0,0001—0,001 включ. Св. 0,001	25 15	33 18	22 14
Железо	0,1—10,0 включ. Св. 10,0—20,0 включ.	16 12	20 15	17 14
Общий диоксид серы	5,0—50,0 включ. Св. 50,0—500,0 включ.	27 18	32 21	20 14

8.6 Правила оформления результатов измерений

8.6.1 За окончательный результат измерений массовой концентрации анализируемого элемента принимают среднеарифметическое значение $\overline{X}_{ср}$, мг/дм^3, из результатов двух параллельных измерений. Результаты измерений массовой концентрации анализируемых элементов в продукции представляют в виде

$$(\overline{X}_{ср} \pm \Delta),$$

где $\overline{X}_{ср}$ — результат измерений массовой концентрации элемента в продукции, мг/дм^3,

Δ — границы абсолютной погрешности измерений, мг/дм^3.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = \delta \overline{X}_{ср}/100, \quad (1)$$

где δ — относительная погрешность измерений массовой концентрации анализируемого элемента, %, приведенная в таблице 1.

Значения массовой концентрации анализируемого элемента и абсолютной погрешности измерений должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

8.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно [7] приложению В.

9 Измерение массовой концентрации мышьяка

9.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

9.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 8.1.1.

9.1.2 ГСО состава водного раствора ионов мышьяка с аттестованным значением массовой концентрации ионов 0,1 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (при P = 0,95). Например, ГСО ионов мышьяка 7344—96 или 7143—95, 7264—96 [8].

Допускается применение ГСО ионов мышьяка с иными аттестованными значениями массовой концентрации и погрешностью аттестованных значений не хуже указанной.

При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

9.1.3 Средства измерений, оборудование и реактивы по 8.1.3—8.1.30.

9.1.4 Гидразин сернокислый, ч. д. а. по ГОСТ 5841.

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

9.1.6 Ангидрид мышьяковистый, ч. д. а. по ГОСТ 1973.

9.2 Порядок подготовки к проведению измерений

9.2.1 Подготовка посуды по 8.2.1.

9.2.2 Приготовление растворов

9.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl)= 2 моль/дм^3 по 8.2.2.6.

9.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl) = 1 моль/дм^3 по 8.2.2.2.

9.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора сернокислого гидразина: в колбу вместимостью 250 см^3 цилиндром наливают 100 см^3 бидистиллированной воды, добавляют 1 см^3 серной кислоты (d = 1,83 г/см^3) и перемешивают, после чего в полученный раствор небольшими порциями добавляют сернокислый гидразин до получения насыщенного раствора.

9.2.2.4 Приготовление раствора трилона Б концентрации c ($C_{10}H_{14}N_2Na_2{\cdot}2H_2O$) = 0,1 моль/дм^3:

9,3 г трилона Б растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 см^3. Содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

9.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 8.2.2.5.

9.2.2.6 Приготовление основного раствора ионов мышьяка.

Раствор массовой концентрации 10,0 мг/дм^3 готовят из ГСО по 9.1.2. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см^3 раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки насыщенным раствором сернокислого гидразина, приготовленного по 9.2.2.3.

9.2.2.7 Приготовление градуировочных растворов ионов мышьяка массовой концентрации 1,0 и 0,1 мг/дм^3.

Растворы готовят разбавлением основного раствора ионов мышьяка, приготовленного по 9.2.2.6, насыщенным раствором сернокислого гидразина, приготовленного по 9.2.2.3. Объемы основного раствора, вместимость мерных колб, массовая концентрация и сроки хранения растворов приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Приготовление градуировочных растворов ионов мышьяка

Массовая концентрация основного раствора, мг/дм^3	Объем раствора, см^3	Вместимость мерной колбы, см^3	Массовая концентрация градуировочных растворов, мг/дм^3	Срок хранения
10	5	50	1,0	Готовят в день анализа
10	1	100	0,1	

9.2.2.8 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов, кроме указанных в таблице 4, — 6 мес.

9.2.3 Подготовка анализатора к выполнению измерений по 8.2.3.

9.2.4 Отбор проб по разделу 7.

9.2.5 Подготовка проб

9.2.5.1 В фарфоровую чашку пипеткой помещают 2 — 5 см^3 раствора минерализованной пробы, полученной по 8.2.5.1 — 8.2.5.2, упаривают на электрической плитке до «влажных солей», смачивают 3 каплями концентрированной серной кислоты, добавляют 0,1 г гидразина сернокислого и продолжают нагревание до полного удаления паров серной кислоты. К содержимому чашки добавляют 1 см^3 раствора трилона Б, приготовленного по 9.2.2.4, и 10 см^3 бидистиллированной воды, тщательно перемешивают и оставляют на 20 мин (при помутнении раствора можно добавить натриевую соль лимонной кислоты до pH 4). Полученный раствор количественно переносят в мерную пробирку и доводят до объема 20 см^3 бидистиллированной водой.

9.2.5.2 Раствор «холостой» пробы подготавливают к измерению, выполняя операции по 9.2.5.1, используя вместо пробы продукции бидистиллированную воду.

9.3 Порядок проведения измерений

9.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

9.3.2 Измерения проводят на двух параллельных пробах продукции. При этом выполняют следующие основные операции:

- регистрация вольтамперограммы раствора «холостой» пробы;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции с добавками соответствующих градуировочных растворов, приготовленных по 9.2.2.7.

9.3.3 На вольтамперограмме регистрируются высоты пиков мышьяка, пропорциональные массовой концентрации определяемого элемента в растворе. Регистрацию вольтамперограмм растворов: «холостой» пробы, пробы продукции и пробы продукции с добавками выполняют при одних и тех же режимах проведения измерений (приложение Б).

9.3.4 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом анализатора.

9.3.5 Добавки градуировочных растворов, приготовленных по 9.2.2.7, с массовой концентрацией иона мышьяка 1,0 или 0,1 мг/дм^2 вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. После внесения в ячейку добавки раствор тщательно перемешивают, оставляют на 20 мин и регистрируют вольтамперограмму. При регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавками высота пика определяемого элемента должна увеличиваться в 1,5—3 раза. Суммарный объем всех добавленных растворов не должен превышать 10 % объема раствора пробы.

9.3.6 После выполнения измерений очистку измерительного электрода выполняют по 8.3.8.

9.3.7 Регистрация результатов измерений по 8.3.9.

9.4 Обработка результатов измерений по 8.4

9.5 Характеристики погрешности измерений массовой концентрации мышьяка и нормативы контроля характеристик погрешности по 8.5.

9.6 Правила оформления результатов измерений по 8.6.

9.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 8.7.

10 Измерение массовой концентрации ртути

10.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

10.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 8.1.1.

10.1.2 ГСО состава водного раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации ионов ртути 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (при $P = 0,95$). Например, ГСО ионов ртути 7343—96 [9]. Допускается применение других ГСО ионов ртути с метрологическими характеристиками не ниже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

10.1.3 Средства измерений, оборудование и реактивы по 8.1.3 — 8.1.26.

10.1.4 Кислота хлорная по [10].

10.2 Порядок подготовки к проведению измерений

10.2.1 Подготовка посуды по 8.2.1

10.2.2 Приготовление растворов

10.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl) = 2 моль/дм^3 по 8.2.2.6.

10.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCl) = 0,1 моль/дм^3

8,3 см^3 соляной кислоты ($d = 1,185$ г/см^3) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.2.2.3 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 цилиндром вносят 10 см^3 концентрированной хлорной кислоты, добавляют 30 см^3 соляной кислоты, приготовленной по 10.2.2.2, и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

10.2.2.4 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 8.2.2.5.

10.2.2.5 Приготовление основного раствора ионов ртути

Раствор массовой концентрации ионов ртути 100,0 мг/дм^3 готовят из ГСО по 10.1.2. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см^3 раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора — один год.

10.2.2.6 Приготовление градуировочных растворов ионов ртути

Градуировочный раствор (1) с массовой концентрацией ионов ртути 10,0 мг/дм^3 готовят из основного раствора, приготовленного по 10.2.2.5, градуировочные растворы (2, 3) с массовой концентрацией ртути 0,1 — 1,0 мг/дм^3 готовят разбавлением фоновым электролитом, приготовленным по 10.2.2.3, градуировочных растворов (1, 2). Объемы растворов и вместимость мерных колб, массовая концентрация растворов и сроки хранения растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Приготовление градуировочных растворов ионов ртути

Массовая концентрация раствора, мг/дм^3	Объем раствора, см^3	Вместимость мерной колбы, см^3	Номер раствора	Массовая концентрация градуировочных растворов, мг/дм^3	Срок хранения
100	5	50	1	10,0	30 дней
10	5	50	2	1,0	Готовят в день анализа
1	5	50	3	0,1	

10.2.2.7 Все растворы хранят в посуде без боросиликатного стекла. Срок хранения растворов, кроме указанных в таблице 5, — 6 мес.

10.2.3 Подготовка анализатора к выполнению измерений по 8.2.3.

10.2.4 Отбор проб по разделу 7.

10.2.5 Подготовка проб

10.2.5.1 Минерализацию проб для измерения массовой концентрации ионов ртути проводят в аналитическом автоклаве по [6] или по ГОСТ 26929.

10.2.5.2 Раствор, полученный в результате минерализации пробы, охлаждают и количественно переносят в пробирку через бумажный фильтр, смоченный раствором фонового электролита, приготовленного по 10.2.2.3, и доводят до объема 20 см^3.

10.2.5.3 Раствор «холостой» пробы подготавливают к измерению, выполняя операции по 10.2.5.1, 10.2.5.2, используя вместо пробы продукции бидистиллированную воду.

10.3 Порядок проведения измерений

10.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

10.3.2 Измерения проводят на двух параллельных пробах продукции. При этом выполняют следующие основные операции:

- регистрация вольтамперограммы раствора «холостой» пробы;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции с добавками соответствующих градуировочных растворов, приготовленных по 10.2.2.6.

10.3.3 На вольтамперограмме регистрируются высоты пиков ртути, пропорциональные массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Регистрацию вольтамперограмм растворов: «холостой» пробы, пробы продукции и пробы продукции с добавками выполняют при одних и тех же параметрах проведения измерений (приложение Б).

10.3.4 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом анализатора.

10.3.5 Добавки градуировочных растворов с массовой концентрацией ионов ртути 10,0, 1,0 или 0,1 мг/дм^3, приготовленных по 10.2.2.6, вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. При регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавками высота пика определяемого элемента должна увеличиваться в 1,5 — 3 раза. Суммарный объем всех добавленных растворов не должен превышать 10 % объема раствора пробы.

10.3.6 Очистку измерительного электрода выполняют по 8.3.8.

10.3.7 Регистрация результатов измерений по 8.3.9.

10.4 Обработка результатов измерений по 8.4.

10.5 Характеристики погрешности измерений массовой концентрации ртути и нормативы контроля характеристик погрешности по 8.5.

10.6 Правила оформления результатов измерений по 8.6.

10.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 8.7.

11 Измерение массовой концентрации железа

11.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

11.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 8.1.1.

11.1.2 ГСО состава водного раствора ионов железа с аттестованным значением массовой концентрации железа 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (при $P = 0,95$). Например, ГСО ионов железа 766—2000 [11].

Допускается применение ГСО ионов железа с иными аттестованными значениями массовой концентрации и погрешностью аттестованных значений не ниже указанной. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

11.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 8.1.3 — 8.1.31.

11.1.4 Триэтаноламин, ч. д. а. [12].

11.1.5 Натрия гидроокись, ч. д. а. по ГОСТ 4328.

11.2 Порядок подготовки к проведению измерений

11.2.1 Подготовка посуды по 8.2.1.

11.2.2 Приготовление растворов

11.2.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации $c = 0,1$ моль/дм^3 по 8.2.2.1.

11.2.2.2 Приготовление раствора фонового электролита: 45,0 г триэтаноламина и 12,0 г гидроокиси натрия переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в 300 см^3 бидистиллированной воды. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

11.2.2.3 Приготовление раствора ртути (II) азотнокислой 1-водной концентрации $c = 0,1$ моль/дм^3: 3,43 г ртути (II) азотнокислой 1-водной помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и приливают цилиндром 50 см^3 раствора азотной кислоты, приготовленной по 11.2.2.1. После растворения содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

11.2.2.4 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 8.2.2.5.

11.2.2.5 Приготовление основного раствора ионов железа

Раствор массовой концентрации 100,0 мг/дм^3 готовят из ГСО по 11.1.2. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см^3 раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

11.2.2.6 Приготовление градуировочных растворов ионов железа массовой концентрации 10,0 и 20,0 мг/дм^3.

Градуировочные растворы ионов железа готовят разбавлением основного раствора, приготовленного по 11.2.2.5, бидистиллированной водой, массовая концентрация ионов железа (общего) в которой не превышает 0,1 мг/дм^3. Объемы раствора, вместимость мерных колб, массовая концентрация и сроки хранения растворов приведены в таблице 6. Растворы хранят в темноте.

Таблица 6 — Приготовление градуировочных растворов ионов железа

Массовая концентрация раствора, мг/дм^3	Объем раствора, см^3	Вместимость мерной колбы, см^3	Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3	Шифр	Срок хранения
100	10	50	20,0	1	30 дней
100	5	50	10,0	2	

11.2.2.7 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов, кроме указанных в таблице 6, — 6 мес.

11.2.3 Подготовка анализатора к выполнению измерений по 8.2.3.

11.2.4 Отбор проб по разделу 7.

11.2.5 Подготовка проб

11.2.5.1 В фарфоровую чашку пипеткой помещают 2 — 5 см^3 раствора минерализованной пробы, полученной по 8.2.5.1, 8.2.5.2, упаривают на электрической плитке до «влажных солей». Содержимое чашки растворяют в 1—2 см^3 раствора азотной кислоты, приготовленного по 11.2.2.1, количественно переносят в пробирку вместимостью 20 см^3 и доводят до метки раствором фонового электролита, приготовленного по 11.2.2.2.

11.2.5.2 Раствор «холостой» пробы подготавливают к измерению, выполняя операции по 11.2.5.1, используя вместо пробы продукции бидистиллированную воду.

11.3 Порядок проведения измерений

11.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

11.3.2 Измерения проводят на двух параллельных пробах продукции. При этом выполняют следующие основные операции:

- регистрация вольтамперограммы раствора «холостой» пробы;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции с добавками соответствующих градуировочных растворов, приготовленных по 11.2.2.6.

Перед регистрацией вольтамперограмм в растворы «холостой» пробы и пробы продукции добавляют 40×10^{-6} дм^3 раствора азотнокислой ртути, приготовленного по 11.2.2.3.

11.3.3 На вольтамперограмме регистрируются высоты пиков железа, пропорциональные массовой концентрации определяемого элемента в растворе. Регистрацию вольтамперограмм «холостой» пробы, пробы продукции и пробы с добавками выполняют при одних и тех же параметрах проведения измерений (приложение Б).

11.3.4 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом анализатора.

11.3.5 Добавки градуировочных растворов ионов железа массовой концентрации иона 10,0 или 20,0 мг/дм^3, приготовленных по 11.2.2.6, вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. При регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавками высота пика определяемого элемента должна увеличиваться в 1,5 — 3 раза. Суммарный объем всех добавленных растворов не должен превышать 10 % объема раствора пробы.

11.3.6 Очистку измерительного электрода выполняют по 8.3.8.

11.3.7 Регистрация результатов измерений по 8.3.9.

11.4 Обработка результатов измерений по 8.4.

11.5 Характеристики погрешности измерений массовой концентрации железа и нормативы контроля характеристик погрешности по 8.5.

11.6 Правила оформления результатов измерений по 8.6.

11.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 8.7.

12 Измерение массовой концентрации общего диоксида серы

12.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

12.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 8.1.1.

12.1.2 Средства измерений, оборудование, реактивы по 8.1.3 — 8.1.7, 8.1.10, 8.1.20, 8.1.22, 8.1.31.

12.1.3 Натрий сернистокислый безводный, ч. д. а. по ГОСТ 195.

12.1.4 Кислота уксусная (ледяная), х. ч. по ГОСТ 61.

12.1.5 Натрий уксуснокислый 3-водный, ч. по ГОСТ 199.

12.1.4 Калия гидроокись, х. ч. по ГОСТ 24363.

12.2 Порядок подготовки к проведению измерений

12.2.1 Подготовка посуды по 8.2.1.

12.2.2 Приготовление растворов

12.2.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3 по 8.2.2.1.

12.2.2.2 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) концентрации c ($Hg(NO_3)_2H_2O$) = = 0,1 моль/дм^3 по 11.2.2.3.

12.2.2.3 Приготовление раствора гидроокиси калия концентрации c (KOH) = 2 моль/дм^3

Навеску 112,0 г гидроокиси калия помещают в фарфоровый стакан и растворяют в 200 см^3 бидистиллированной воды. Полученный раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

12.2.2.4 Приготовление раствора ацетатного буфера pH = 4,6

Навеску 136,0 г натрия уксуснокислого 3-водного переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в 800 см^3 бидистиллированной воды. К раствору добавляют 57,5 см^3 уксусной кислоты, перемешивают, доводят до метки бидистиллированной водой и проверяют pH по индикаторной бумаге.

12.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 8.2.2.5.

12.2.2.6 Приготовление аттестованного раствора общего диоксида серы массовой концентрации 10,0 мг/дм^3. Навеску 1,537 г безводного сульфита натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки. Относительная погрешность значений массовой концентрации не должна превышать 2 %. Раствор готовят с учетом требований [13].

12.2.2.7 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов 6 мес.

12.2.3 Подготовка анализатора к выполнению измерений по 8.2.3.

12.2.4 Отбор проб по разделу 7.

12.2.5 Подготовка проб

12.2.5.1 Пробу продукции объемом 0,5 — 2,0 см^3 для каждого из двух параллельных измерений отбирают пипеткой немедленно после вскрытия бутылки и помещают в пробирку, в которую предварительно внесено такое же количество раствора гидроокиси калия, приготовленного по 12.2.2.3. Пробу обязательно вводят внутрь раствора гидроокиси калия (конец пипетки с пробой должен быть погружен в раствор щелочи), после чего в пробирку добавляют раствор ацетатного буфера, приготовленного по 12.2.2.4, до объема 12 см^3.

12.2.5.2 Раствор «холостой» пробы подготавливают к измерению, выполняя операции по 12.2.5.1, используя вместо пробы продукции бидистиллированную воду.

12.3 Порядок проведения измерений

12.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

12.3.2 Измерения проводят на двух параллельных пробах продукции. При этом выполняют следующие основные операции:

- регистрация вольтамперограммы раствора «холостой» пробы;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции;
- регистрация вольтамперограммы раствора пробы продукции с добавками аттестованного раствора, приготовленного по 12.2.2.6.

Перед регистрацией вольтамперограмм к «холостой» пробе и пробе продукции пипеточным дозатором добавляют по 60×10^{-6} дм^3 раствора ртути (II) азотнокислой, приготовленной по 12.2.2.2.

12.3.3. На вольтамперограмме регистрируются высоты пиков анализируемого вещества, пропорциональные массовой концентрации его в растворе.

Регистрацию вольтамперограмм растворов: «холостой» пробы, пробы продукции и пробы продукции с добавками выполняют при одних и тех же параметрах проведения измерений (приложение Б).

12.3.4 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом анализатора.

12.3.5 Добавки аттестованного раствора, приготовленного по 12.2.2.6, вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. При регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавками высота пика определяемого вещества после введения добавки должна увеличиваться в 1,5 — 3 раза. Суммарный объем всех добавленных растворов не должен превышать 10 % объема раствора пробы.

12.3.6 После выполнения измерений каждой пробы проводят тщательную механическую очистку поверхности твердотельного измерительного электрода по 8.3.8.

12.3.7 Регистрация результатов измерений по 8.3.9.

12.4 Обработка результатов измерений по 8.4.

12.5 Характеристики погрешности измерений массовой концентрации общего диоксида серы и нормативы контроля характеристик погрешности по 8.5.

12.6 Правила оформления результатов измерений по 8.6.

12.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 8.7.

13 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда, подготовленный по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, изучивший техническую документацию на анализатор и прошедший специальное обучение.

14 Требования безопасности

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

Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Приготовление основных растворов и аттестованных смесей элементов

А.1 При отсутствии государственных стандартных образцов допускается использовать аттестованные растворы, приготовленные в соответствии с требованиями ГОСТ 4212, с использованием следующих реактивов.

Кадмий сернокислый 8/3-водный по ГОСТ 4456.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174.

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147, х. ч.

Натрия сульфит безводный по ГОСТ 195, ч. д. а.

Кислота серная, ос. ч. по ГОСТ 14262.

Кислота соляная, ос. ч. по ГОСТ 14261.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

А.2 Приготовление аттестованных растворов анализируемых элементов массовой концентрации 1,0 г/дм^3

Масса навесок соответствующих реактивов приведена в таблице А.1. Реактивы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Навеску реактива количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, добавляют концентрированную кислоту в соответствии с таблицей А.1 и растворяют в бидистиллированной воде. Содержимое мерной колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

Таблица А.1 — Массы навесок реактивов для приготовления аттестованных растворов

Реактив	Масса навески, г	Предварительная подготовка реактива	Добавляемая кислота, см^3
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	0,2281	—	0,5 см^3 H_2SO_4
$Pb(NO_3)_2$	0,1600	Высушивают при 105 °С	1,0 см^3 HNO_3
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,3828	—	1,0 см^3 H_2SO_4
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4388	—	0,5 см^3 H_2SO_4
$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	0,1708	—	1,0 см^3 HNO_3
As_2O_3	0,1320	Растворяют в 15 см^3 раствора 2 моль/дм^3 NaOH	Нейтрализуют HCl
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,4830	—	—
$Na_2SO_2 \cdot 7H_2O$	0,3150	—	—

Срок хранения аттестованных растворов 6 мес.

А.3 Приготовление растворов анализируемых элементов массовой концентрации 100,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и добавляют пипеткой 5,0 см^3 соответствующего аттестованного раствора. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы массовой концентрации 5,0 — 10,0 мг/дм^3 готовят соответствующим разбавлением основных и градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице А.2.

Градуировочные растворы массовой концентрации 0,1 — 1,0 мг/дм^3 готовят соответствующим разбавлением градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 50 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице А.2.

При приготовлении градуировочных растворов pH конечного раствора доводят до 1, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту.

Сроки хранения градуировочных растворов приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 — Приготовление градуировочных растворов анализируемых элементов

Массовая концентрация растворов, мг/дм^3	Объем, см^3	Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3	Погрешность приготовления градуировочного раствора, % отн.	Срок хранения растворов
100,0	5,00	10,00	2,0	30 дней
100,0	2,50	5,00	2,2	14 дней
10,0	5,00	1,00	2,5	1 день
5,0	5,00	0,50	2,6	
1,0	5,00	0,10	3,0	

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Основные электрохимические параметры проведения измерений

Б.1 Режимы работы вольтамперометрических анализаторов

Таблица Б.1 — Переменно-токовый режим

Наименование элемента (вещества)	Zn	Cd	Pb	Cu	Fe	Общий диоксид серы	As	Hg
Тип измерительного электрода	Углеситаловый						Золотой	
Направление развертки	Положительное				Отрицательное		Положительное	
Потенциал очистки электрода, В	0				—1,7	—1,27	+1,7	+1,7
Время очистки, с	60							
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	50							
Потенциал накопления, В	—1,3	—1,3			—0,70	0,27	—0,5	—0,25
		—0,9*						
Время накопления, с	60				60		60—300	30—900
Амплитуда развертки, В	1,4	1,4			1,0	1,0	1,0	1,25
		1,05—1,10*						
Потенциал аналитического пика (ориентировочное значение), В	—1,0	—0,7	—0,4	—0,1	—0,1	0,15	0,15	0,7

Примечание — При определении содержания в пробе Cd, Pb, Cu измерения выполняют при режимах, помеченных звездочкой.

Таблица Б.2 — Постоянно-токовый режим

Наименование элемента	Cd, Pb, Zn, Cu	Hg	As	Fe
Тип измерительного электрода	Ртутно-пленочный	Золотографитовый (in situ)	Золотографитовый	
Поляризующее напряжение для электронакопления элемента, В	—1,4; —1,0*	0,00	—1,0	—1,0
Потенциал начала регистрации вольтамперограмм, В	1,2	0,00	—0,6	—0,6
Конечное напряжение развертки, В	—0,05	0,90	0,6	0,6
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	30—100	30—40	30—100	20
Чувствительность при регистрации вольтамперограммы, А/мм	4×10^{9} 8×10^{-7}	4×10^{9} 4×10^{-8}	1×10^{8} 1×10^{-6}	1×10^{-8} 1×10^{6}
Время накопления, с	20—80	180—900	30—600	30—180
Потенциал аналитического пика, (ориентировочное значение), В	—0,80; —0,60	0,60	0,03	—0,15
Примечание — При измерении содержания в пробе Cd, Pb, Cu измерения выполняют при режимах, помеченных звездочкой.				

Б.2 При использовании золотографитового электрода для измерения массовой концентрации общего диоксида серы возможно применение режимов, указанных в таблице Б.1, при условии уточнения процедуры, изложенной в разделе 12.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Контроль характеристик погрешности результатов измерений

В.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 3).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01d. \qquad (1)$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2 Контроль воспроизводимости

В.2.1 Образцами для контроля являются пробы продукции. Пробу делят на две части, в каждой из которых измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т. д.). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений ($\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D (таблица 3). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le D, \qquad (2)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

$D = 0{,}01\ D_{\text{отн}}\ \overline{\overline{X}}$ ($\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$).

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже одного раза в месяц для результатов измерений, полученных в одной лаборатории, но при разных условиях, и не реже одного раза в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

В.3 Контроль погрешности результатов измерений

В.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

В.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются ГСО состава водных растворов ионов элементов либо комплект ГСО 7818—2000 (4 образца) состава этилового спирта и водки.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля X и аттестованным значением массовой концентрации — C, с нормативом оперативного контроля точности K.

При $P = 0{,}95$ $K = \Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если

$$K_к = |X - C| \le K, \qquad (3)$$

где $K = \Delta = 0{,}01\ \delta X$.

Значения δ приведены в таблице 3.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

В.3.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

В.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольного измерения $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой X^1, в пробе продукции без добавки X и значения добавки C, с нормативом оперативного контроля погрешности $K_д$.

В.3.2.2 Образцами для контроля являются пробы продукции. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Добавка должна составлять 50 %—150 % содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности $K_д$, мг/дм^3, рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ($P = 0{,}90$)

$$K_д = 0{,}84\ \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}\ ; \qquad (4)$$

- при проведении внешнего контроля ($P = 0{,}95$)

$$K_д = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}\ , \qquad (5)$$

где $\Delta \bar{x}, \Delta x'$ (мг/дм^3) — значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

$\Delta \bar{x} = 0{,}01\ \delta_x \bar{X}_1$ ($\bar{X}_1$ — содержание элемента в пробе);

$\Delta x' = 0{,}01\ \delta_x' X_2^1$ (X_2^1 — содержание элемента в пробе с добавкой).

Значения δ_x (δ_x') приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительными, если

$$K_к = |\bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C| \le K_д.$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

Библиография

[1] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов кадмия. Регистрационный номер 5690—93 или 7472—98

[2] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов свинца. Регистрационный номер 7012—93 или 7252—96

[3] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов цинка. Регистрационный номер 8053—94 или 7227—96

[4] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов меди. Регистрационный номер 7998—93 или 7226—96

[5] ТУ 48-0572-31-259—92 Автоклавы лабораторные аналитические

[6] МУК 4.1.985—00 Определение содержания токсических элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки

[7] МИ 2335—85 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[8] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов мышьяка. Регистрационный номер 7344—96, 7143—95, 7264—96

[9] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов ртути. Регистрационный номер № 7343—96

[10] ТУ 6-08-2878—84 Кислота хлорная. Технические условия

[11] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов железа. Регистрационный номер 766—2000

[12] ТУ 6-08-1682—78 Триэтаноламин. Технические условия

[13] МИ 2335—85 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 663.2/.5.001.4:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9170 9181 9182

Ключевые слова: алкогольная продукция, спиртные напитки, вино, спирт, виноматериалы, сырье для производства алкогольной продукции, метод определения, инверсионно-вольтамперометрический метод, содержание кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы

gost.e-ecolog.ru