ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1316-2002

РЫБА, МОРЕПРОДУКТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методика определения содержания ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

РЫБА, МОРАПРАДУКТЫ І ПРАДУКТЫ ІХ ПЕРАПРАЦОЎКІ

Методыка вызначэння ўтрымання ртуці метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

Издание официальное



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 639.2(083.74) МКС 67.120.30 (КГС Н08)

Ключевые слова: рыба, морепродукты и продукты их переработки, метод измерений, содержание элементов, метод инверсионной вольтамперометрии, ртуть

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН КУП «Борисовводоканал», ООО «НПП Техноаналит», г. Томск

ВНЕСЕН Управлением метрологии и радиометрического контроля Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 15 мая 2002 г. № 24

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Определения ... 2
4 Характеристики погрешности результатов анализа ... 2
5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условиям проведения анализа ... 2
5.1 Средства измерений ... 2
5.2 Вспомогательное оборудование ... 3
5.3 Реактивы и материалы ... 3
5.4 Условия проведения анализа ... 3
6 Метод измерений ... 4
7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала ... 4
8 Подготовка к выполнению анализа ... 4
8.1 Отбор и хранение проб ... 4
8.2 Подготовка лабораторной посуды ... 4
8.3 Приготовление растворов ... 5
8.4 Приготовление индикаторного золото-графитового электрода ... 5
8.5 Подготовка к работе хлоросеребряного электрода сравнения ... 6
8.6 Подготовка прибора ... 6
8.7 Отмывка стаканчиков и электродов ... 7
8.8 Проверка электродов, стаканчиков и фонового раствора на чистоту – холостой опыт ... 7
8.9 Проверка работы ЗГЭ методом «введено-найдено» ... 7
9 Подготовка пробы ... 8
10 Выполнение измерений ... 9
11 Обработка результатов анализа ... 9
11.1 Расчет содержания ртути в пробе ... 9
11.2 Вычисление погрешности результатов анализа ... 10
12 Оформление результатов анализа ... 11
13 Контроль качества результатов анализа ... 11
13.1 Оперативный контроль сходимости ... 11
13.2 Оперативный контроль воспроизводимости ... 11
13.3 Контроль точности результатов анализа ... 12
Приложение А Норматив контроля точности с использованием стандартных образцов, по составу аналогичных пробам анализируемых объектов ... 14
Приложение Б Библиография ... 15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЫБА, МОРЕПРОДУКТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ
Методика определения содержания ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

РЫБА, МОРАПРАДУКТЫ І ПРАДУКТЫ ІХ ПЕРАПРАЦОЎКІ
Методыка вызначэння ўтрымання ртуці метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

FISH, PRODUCTS OF THE SEA AND PRODUCTS OF THEIR PROCESSING
Method of measurement of percentages by weight of Hydrargyrum by a method inversion voltammetric on analyzers of a type that

Дата введения 2003-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на рыбу, морепродукты и продукты их переработки и устанавливает методику определения содержания ртути (Hg) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Обязательные требования безопасности при выполнении измерений изложены в разделе 7.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы (НД):

СТБ 1036-97 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности.

СТБ 1324-2002 Приборы электрические бытовые для приготовления пищи. Плиты и столы электрические, электродуховки. Общие технические условия

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

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

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019-80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.031-83 Система стандартов безопасности труда. Работы со ртутью. Требования безопасности

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

ГОСТ 892-89 Калька бумажная. Технические условия

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

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4521-78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:
Аликвота – объем минерализата, отбираемый для анализа.
Добавка – рекомендуемый программой* объем контрольного раствора, вносимый в раствор пробы в процессе измерения.
Контрольный раствор – раствор с заданной массовой концентрацией ионов, приготовленный из основного раствора.
Основной раствор —исходный раствор для приготовления контрольных растворов.
Фоновый раствор – раствор концентрированной азотной кислоты объемом 0,04 $см^3$ и хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ объемом 0,04 $см^3$ в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

4 Характеристики погрешности результатов анализа

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа значения характеристик погрешности и ее составляющих результатов анализа проб рыбы, морепродуктов и продуктов их переработки для всего диапазона определяемых концентраций ртути при доверительной вероятности P = 0,95 не превышают значений, рассчитанных по таблице 1 или значений , приведенных в таблице 5.

Таблица 1 – **Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания ртути в пробах рыбы, морепродуктов и продуктах их переработки методом ИВ при P = 0,95**

Характеристики погрешности и ее составляющих	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид зависимости характеристик погрешности и ее составляющих от определяемых концентраций элемента *X*, мг/кг
Показатель сходимости $\sigma_{сх}$	От 0,008 до 10,0	$\lg \sigma_{сх} = 0{,}805 \cdot \lg X - 1{,}251$
Показатель воспроизводимости $\sigma_{(\substack{0\\\Delta})}$		$\lg \sigma_{(\substack{0\\\Delta})} = 0{,}925 \cdot \lg X - 0{,}963$
Показатель правильности Δ_c		$\lg \Delta_c = 0{,}629 \cdot \lg X - 1{,}005$
Показатель точности Δ		$\lg \Delta = 0{,}852 \cdot \lg X - 0{,}643$

5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условиям проведения анализа

5.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА по паспорту на прибор в комплекте с IBM-совместимым компьютером.
В комплект анализатора входят:
– рабочий электрод – золото-графитовый на основе графитового;
– электрод сравнения – хлоросеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм;
– сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 $см^3$.

* Программа предназначена для проведения вольтамперометрического анализа на анализаторах типа ТА производства ООО «Техноаналит».

Посуда мерная лабораторная стеклянная второго класса точности по ГОСТ 1770 (колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$ и цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$).

Весы лабораторные аналитические общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, второго класса точности.

Дозаторы пипеточные типа П 1 [1] с дискретностью установки доз 0,01 – 1,00 $см^3$ (10 – 1000 мкл).

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

5.2 Вспомогательное оборудование

Электроплитка бытовая по СТБ 1324.

Печь муфельная типа ПМ-8 или лабораторная камерная электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

Печь двухкамерная ПДП, обеспечивающая поддержание температурных режимов одновременно для выпаривания в диапазоне от 70 до 400 °С и для озоления в диапазоне от 300 до 600 °С с погрешностью ± 15 °С.

Бюксы с притертыми крышками вместимостью 10 и 20 $см^3$.

Стаканчики из кварцевого стекла объемом 20 $см^3$.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Крышки из кварцевого или из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 – 35 мм, высотой 20 – 25 мм.

Сборник (специальная стеклянная емкость) для слива растворов ионов золота и ртути.

5.3 Реактивы и материалы

Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути ГСО 3497 с массовой концентрацией 0,1 $мг/см^3$.

Раствор хлористого золота концентрацией 10,0 $мг/см^3$ (входит в комплект поставки прибора).

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, х.ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х.ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по ГОСТ 4521, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная по [2].

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х.ч. или ч.д.а.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х.ч. или ч.д.а.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Калька бумажная по ГОСТ 892.

Бумага индикаторная по [3].

Примечания

1 Допускается использование реактивов, стандартных образцов с метрологическими характеристиками не ниже вышеуказанных.

2 Допускается вместо воды бидистиллированной по [2] использовать воду дистиллированную по ГОСТ 6709 дважды перегнанную в присутствии серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора калия марганцовокислого в 1 $дм^3$ воды.

5.4 Условия проведения анализа

При выполнении анализов должны соблюдаться следующие условия:

– температура окружающего воздуха – (25 ± 10) °С;

– относительная влажность воздуха – (65 ± 15) %;

– атмосферное давление – (760 ± 60) мм рт.ст. или (1,01 ± 0,08)10^5 Па;

– напряжение питающей сети – (220 ± 11) В.

6 Метод измерений

Методика предусматривает предварительную подготовку проб рыбы, морепродуктов и продуктов их переработки и последующий анализ водного раствора пробы методом ИВ.

Метод ИВ основан на способности элемента, сконцентрированного на рабочем электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента прямо пропорционален концентрации определяемого элемента.

Процесс электронакопления ртути из раствора подготовленной пробы на рабочем золото-графитовом электроде (ЗГЭ) проходит при потенциале электролиза, равном 0,3 В, относительно хлоросеребряного электрода сравнения (ХСЭ) в течение заданного времени электролиза от 40 до 100 с. Процесс растворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика ртути на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути на фоне азотной кислоты равен (0,60 ± 0,05) В.

Содержание ртути в пробе определяют методом добавок контрольного раствора ртути.

Если концентрация элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается уменьшение навески или аликвоты из подготовленной к измерению пробы.

Если концентрация элемента в пробе выходит за нижнюю границу диапазона, допускается увеличение аликвоты из подготовленной к измерению пробы или увеличение времени электронакопления.

Химические помехи, влияющие на результаты определения ртути, устраняются в процессе подготовки проб.

Диапазон определяемых концентраций ртути приведен в таблице 1.

7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала

7.1 Требования безопасности

7.1.1 Требования электробезопасности – по ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.3.019.

7.1.2 Требования пожарной безопасности – по ГОСТ 12.1.004 и пожарной защиты – по ГОСТ 12.4.009.

7.1.3 Требованиям безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами согласно требованиям инструкций при проведении работ в помещении.

7.1.4 Требования техники безопасности при работе с анализатором типа ТА – по паспорту на прибор.

7.1.5 Требования безопасности при работе с ртутью – по ГОСТ 12.3.031 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Металлическую ртуть (не более 0,25 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку. Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа). Все работы с ртутью проводить в вытяжном шкафу.

7.2 Требования к квалификации персонала

К выполнению анализа и обработке полученных результатов допускаются лица, владеющие техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа, прошедшие обучение приемам работы на вольтамперометрическом анализаторе типа ТА и освоившие выполнение операций, предусмотренных настоящим стандартом.

8 Подготовка к выполнению анализа

8.1 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб – по СТБ 1036.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают 1 – 2 %-ным раствором двууглекислого натрия, затем раствором 0,1 моль/дм азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики и крышечки дополнительно следует прокипятить в разбавленной (1:1) азотной кислоте от 10 до 20 мин. Аналогичную обработку кварцевых стаканчиков следует проводить также и после проведения анализа.

Сменные кварцевые стаканчики следует хранить в эксикаторе или закрытыми калькой в сухом виде.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Основной раствор с массовой концентрацией ртути 100,0 мг/дм^3 приготавливают:

а) из государственных стандартных образцов состава раствора ионов (ГСО) с аттестованными концентрациями ртути 1,0 мг/см^3 (1,0 г/дм^3).

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 стандартного образца состава растворов ионов ртути, 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Примечание – Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

б) из соли ртути по ГОСТ 4521.

На аналитических весах берут навеску (0,1708 ± 0,0005) г ртути (1) азотнокислой 2-водной, вносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой и получают раствор с концентрацией ионов ртути 1000,0 мг/дм^3.

Для приготовления основного раствора с массовой концентрацией ртути 100,0 мг/дм^3 из раствора с массовой концентрацией ртути 1000,0 мг/дм^3 с помощью пипетки берут 5,0 см^3 раствора, вносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, добавляют 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор устойчив в течение 6 мес.

8.3.2 Контрольные растворы с массовой концентрацией ртути 10,0; 1,0; 0,1 мг/дм^3 готовят соответствующими разведениями основного раствора бидистиллированной водой согласно таблице 2.

Таблица 2 – Приготовление контрольных растворов ртути

Концентрация исходного раствора, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация контрольного раствора, мг/дм^3	Срок хранения, дн
100,0	2,50	25,0	10,00	60
100,0	0,250	25,0	1,00	14
100,0	0,100	100,0	0,10	5

8.3.3 Приготовление раствора хлористого калия с концентрацией 1,0 моль/дм^3.

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

8.3.4 Приготовление раствора хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

На аналитических весах берут навеску (0,373 ± 0,001) г хлористого калия, переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.3.5 Приготовление раствора марганцовокислого калия 3 %-ного.

На аналитических весах берут навеску (3,0 ± 0,01) г марганцовокислого калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.3.6 Приготовление раствора хлористого золота с концентрацией 2000,0 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 вносят 5,0 см^3 раствора хлорида золота концентрацией 10000,0 мг/дм^3 (10,0 мг/см^3) и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.3.7 Приготовление фонового раствора.

Растворяют 0,04 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,04 см^3 раствора хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3 в 10 см^3 бидистиллированной воды.

8.4 Приготовление индикаторного золото-графитового электрода

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод (ГЭ) с нанесенной на него пленкой золота. Нанесение пленки золота на ГЭ производится электролизом из раствора золота (III).

Перед нанесением пленки золота на ГЭ поверхность графитового торцевого электрода ополаскивают в спирте и промывают бидистиллированной водой. В бюкс с раствором хлористого золота

концентрацией 2000,0 мг/дм^3 опускают подготовленный ГЭ и ХСЭ, соединенные между собой проводником с контактами. Через полторы-две минуты электроды вынимают из раствора и промывают бидистиллированной водой.

ЗГЭ следует хранить в сухом виде.

8.5 Подготовка к работе хлоросеребряного электрода сравнения

Хлоросеребряный электрод сравнения (ХСЭ) представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытую хлористым серебром, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором хлористого калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

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

ХСЭ следует хранить в одномолярном растворе хлористого калия.

8.6 Подготовка прибора

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений, порядок работы и настройка программы приведены в паспорте на данный прибор и в справочном руководстве программы вольтамперометрического анализа.

8.6.1 Установка параметров настройки:

Диапазон измерения токов – ± 2мкА.
Метод расчета пиков – по высоте.
Порядок фильтра – 2-й.
Порядок производной – выкл.
Авторазметка – вкл.

8.6.2 Подготавливают программу (если в каталоге нет) «Определение Hg в рыбе» для выполнения измерений со следующими параметрами. Вид экрана представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – **Программа «Определение Hg в рыбе»**

8.6.3 Подготавливают (если в каталоге нет) программу «Отмывка ЗГЭ» для промывания электродов и стаканчиков. Вид экрана представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – **Программа «Отмывка ЗГЭ»**

8.7 Отмывка стаканчиков и электродов

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

8.7.1 Из каталога готовых трасс загружают программу «Отмывка ЗГЭ» по 8.6.3.

8.7.2 Подготовленные ЗГЭ и ХСЭ устанавливают в анализатор. В стаканчики вносят от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, устанавливают в анализатор и запускают команду «Измерение/Холостой опыт». Получают по одной вольтамперограмме для каждой из трех ячеек. Внешний вид вольтамперограмм не несет полезной информации, поэтому их не обрабатывают.

8.7.3 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.8 Проверка электродов, стаканчиков и фонового раствора на чистоту – холостой опыт

8.8.1 Устанавливают в прибор ЗГЭ и ХСЭ, подготовленные по 8.4 и 8.5.

8.8.2 В отмытые стаканчики вносят 10 см^3 бидистиллированной воды, 0,04 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,04 см^3 хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

8.8.3 Загружают программу «Определение Hg в рыбе» по 8.6.2 и запускают команду «Измерение/Холостой опыт». Устанавливают масштаб вывода 0,010 – 0,050 мкА.

8.8.4 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. При наличии на полученных вольтамперограммах кривых аналитических сигналов ртути высотой более 0,002 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды до отсутствия пиков ртути в фоне, повторяя измерение холостого опыта. Если пики металла все же присутствуют на уровне шумов, их следует измерить и учесть включением «Учета холостого опыта».

Примечание – Для определения ртути необходимо использовать отдельные стаканчики, хлоросеребряные электроды и пипетки, предназначенные только для этой методики.

8.9 Проверка работы золото-графитового электрода методом «введено – найдено»

8.9.1 В проверенные на чистоту по 8.8 стаканчики с помощью пипетки наливают от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, 0,04 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,04 см^3 раствора хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3. Устанавливают в анализатор электроды и стаканчики.

8.9.2 Загружают программу «Определение Hg в рыбе» и запускают команду «Измерение/Холостой опыт». Устанавливают масштаб 0,010 – 0,050 мкА. Получают две воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их.

8.9.3 Вносят в стаканчики по 0,05 см^3 контрольного раствора ртути с концентрацией 0,1 мг/дм^3.

8.9.4 Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки (фон плюс контрольный раствор). Вид таблицы представлен на рисунке 3.

Объем аликвоты [мл];	1.000
Объем минерализата [мл];	1.000
Масса навески по каналам [г]:	
1 – 1.000 2 – 1.000	3 – 1.000

Рисунок 3 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба»**

Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,010 – 0,050 мкА, запустив команду «Пуск».

В этом случае используется условный прием проверки работы электродов.

8.9.5 После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения необходимо повторить.

8.9.6 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пики ртути). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциала и тока пика ртути в каждой ячейке.

8.9.7 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки. Вид таблицы представлен на рисунке 4.

Элементы	*C* [мг/л]	*V* [мл]
Hg	0,1	0,05

Рисунок 4 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба с добавкой»**

Вносят в каждый стаканчик по 0,05 см^3 контрольного раствора ртути с концентрацией 0,1 мг/дм^3 и запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

8.9.8 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциала и тока ртути в каждой ячейке.

8.9.9 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пиков ртути включают «Учет холостого опыта». Если полученные значения входят в интервал от 0,0038 до 0,0062 мг/дм^3, то ЗГЭ готов к работе.

8.9.10 В противном случае повторяют проверку электродов. В случае повторных отрицательных результатов проводят накопление новой пленки золота, предварительно удалив имеющуюся. Для этого срезают верхний слой электрода (толщиной примерно один миллиметр) скальпелем и тщательно промывают бидистиллированной водой.

9 Подготовка пробы

9.1 Навеску пробы в количестве 0,2 г помещают в чистый кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.8. На стаканчике предварительно следует сделать пометку на 10 см^3. Добавляют 2,0 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл перекиси водорода 30 %.

Примечание – Одновременно готовят три параллельные пробы с соответствующей маркировкой.

9.2 Стаканчик накрывают крышечкой и помещают на плитку или в выпариватель печи ПДП. Выдерживают при температуре от 80 до 100 °С до полного растворения пробы – от 20 до 30 мин. Постепенно повышают температуру до 170 – 190 °С. При слабом кипении упаривают раствор до половины объема. Стаканчик снимают с плитки и дают немного остыть.

9.3 Добавляют 2,0 см^3 перекиси водорода 30 %. Дают раствору отбурлить при температуре от 80 до 100 °С. Постепенно поднимают температуру до 170 – 190 °С. При слабом кипении упаривают раствор до половины объема. Стаканчик снимают с плитки и дают немного остыть.

9.4 Повторяют операции по – 9.3. Раствор упаривают до объема 1 – 1,5 см^3.

9.5 Дают раствору остыть. Доводят объем раствора до 10 см^3 бидистиллированной водой, омывая крышечку и стенки стаканчика. Полученный раствор – минерализат.

При необходимости разбавления пробы из объема минерализата берут аликвоту и разводят в необходимой кратности. Рассчитывают объем разведенного минерализата, используя формулу (2) для расчета концентрации определяемого элемента.

9.6 Для проверки чистоты реактивов проводят подготовку проб по 9.1 – 9.5, добавляя все реактивы в пустой чистый стаканчик.

Контроль на чистоту реактивов проводят для каждой пробы или один контроль для нескольких проб, если в анализируемые пробы и контроль добавляют одни и те же реактивы в одинаковых количествах и последовательности.

10 Выполнение измерений

Рекомендуется одновременно проводить анализ трех параллельных проб в трех стаканчиках.

10.1 В проверенные начистоту стаканчики вносят 10 см^3 бидистиллированной воды, 0,04см^3 хлористого калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3 и 1 см^3 пробы, подготовленной согласно разделу 9.

10.2 Загружают программу «Определение Hg в рыбе».

10.3 Запускают команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят значения параметров пробы. Вид таблицы представлен на рисунке 5.

Объем аликвоты [мл];	1.000	
Объем минерализата [мл];	1.000	
Масса навески по каналам [г]:		
1 – 0.200	2 – 0.200	3 – 0.200

Рисунок 5 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба»**

Регистрируют вольтамперограммы в масштабе 0,010 – 0,050 мкА, запустив команду «Пуск».

10.4 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Если пик ртути не проявляется в масштабе 0,10 мкА, то необходимо увеличить время электролиза.

10.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы. В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и тока пиков ртути.

10.6 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки контрольного раствора ртути. Следует вносить добавку ртути концентрацией 0,1 мг/дм^3 в каждый стаканчик от 0,05 до 0,10 см^3. Запускают измерение командой «Пуск». Если пики увеличились менее чем на 50 %, необходимо внести еще одну добавку, чтобы пики ртути выросли на 50 – 150 %. Повторяют измерения с учетом внесенной ранее добавки.

10.7 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой и обрабатывают их.

Если на вольтамперограммах холостого опыта присутствовали пики ртути, при расчете необходимо включить «Учет холостого опыта».

10.8 В результате будет получено по три значения концентрации ртути в исходной пробе.

10.9 После измерения стаканчики и электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой.

11 Обработка результатов

11.1 Расчет содержания ртути в пробе

11.1.1 Концентрацию ртути в анализируемой пробе X_t, мг/кг, с помощью программной обработки вычисляют по формуле

$$X_t = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \qquad (1)$$

где I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

$C_д$ – концентрация контрольного раствора элемента, из которого берется добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки контрольного раствора элемента, см^3;
I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой контрольного раствора, мкА;
m – навеска пробы, взятой для анализа, г;
$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3.
$V_{ал}$ – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3.

11.1.2 При включенном параметре «Учет холостого опыта» при расчете концентраций из высот пиков элементов в пробе (контроле) и в пробе с добавкой (контроле) вычитаются автоматически величины высот пиков элементов в фоне.

11.1-3 Концентрацию элементов при контроле чистоты реактивов проводят по 11.1.1.

11.1.4 Концентрацию элементов в анализируемой пробе с учетом чистоты реактивов рассчитывают как разность концентрации элементов по 11.1.1 – 11.1.3.

11.1.5 Все случаи разведения и использования большей аликвоты учитывают при установлении параметров пробы (объемов аликвоты и минерализата).

11.2 Вычисление погрешности результатов анализа

11.2.1 Одновременно рекомендуется проводить обработку результатов измерений трех параллельных проб.

Допускается использовать для расчета результаты измерений (более близких по значению) двух параллельных проб, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемого значения.

Рассчитывают среднее арифметическое значение параллельных измерений концентраций X, мг/кг, по формуле

$$X = \frac{X' + X''}{2}, \qquad (2)$$

где X' и X'' – значения параллельных измерений концентраций элементов по 11.1.4.

Контроль сходимости проводят путем сравнения расхождения результатов параллельных измерений с нормативом контроля сходимости.

Среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа, если выполняется соотношение $|X' - X''| \le d$,

где d – норматив контроля сходимости, допустимое расхождение между параллельными измерениями, мг/кг.

Вычисляют допускаемое расхождение между параллельными измерениями d, мг/кг, по формуле

$$d = 10^{0,805 \lg X - 0,808}, \qquad (3)$$

где X – среднее арифметическое значение параллельных измерений концентраций, мг/кг,

или d определяют, используя численные значения по таблице 5.

Если соотношение $|X' - X''| \le d$ не выполняется и абсолютное расхождение между измерениями превышает допускаемое значение, подготовку проб и определение элементов необходимо повторить.

11.2.2 По среднему арифметическому значению концентрации X рассчитывают абсолютную погрешность Δ, мг/кг, по таблице 1

$$\Delta = 10^{0,852 \lg X - 0,643}, \qquad (4)$$

или используют численные значения, приведенные в таблице 5 , принимают $K = \Delta$.

11.2.3 Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

Результат анализа с учетом абсолютной погрешности

$$(X \pm \Delta),\ \text{мг/кг, при P = 0,95}, \qquad (5)$$

где X – результат анализа, мг/кг;
Δ – абсолютная погрешность, мг/кг, рассчитывают по 11.2.2,

или Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \text{ мг/кг}, \quad (6)$$

где δ – относительная погрешность при P = 0,95 по таблице 5, %.

Абсолютное значения концентрации элемента в пробе и погрешности должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

12 Оформление результатов анализа

Результаты вычислений и измерений рекомендуется оформлять записью в журнале по форме, приведенной в таблице 3 (рекомендуемая).

Таблица 3 – **Форма записи результатов анализа проб**

Определяемый элемент	Результаты параллельных измерений, концентрации X' и X'', мг/кг	Средний результат анализа X, мг/кг	Расхождение между параллельными измерениями $X' - X''$, мг/кг	Норматив контроля сходимости, d, мг/кг	Вывод по сходимости
1	2	3	4	5	6

13 Контроль качества результатов анализа

13.1 Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят по 11.2.1.
Контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

13.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях (двумя аналитиками или одним и тем же аналитиком, но через определенный промежуток времени) X'_a и X''_a, мг/кг. Рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации X_a, мг/кг, согласно таблице 4

$$X_a = \frac{X'_a + X''_a}{2}, \quad (7)$$

где X'_a и X''_a – значения содержаний элементов по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученных в разных условиях, мг/кг.

Вычисляют норматив оперативного контроля воспроизводимости D, допустимое расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, мг/кг, согласно таблице 4

$$D = 10^{0{,}925 \lg X - 0{,}520}, \quad (8)$$

где X_a – среднее арифметическое значение концентрации, мг/кг,

или используют численные значения, приведенные в таблице 5.

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, не должно превышать допускаемого по формуле

$$\left|X'_a - X''_a\right| \le D. \quad (9)$$

В противном случае один или оба результата являются неверными, анализ необходимо повторить. Контроль воспроизводимости следует проводить при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

13.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа следует проводить по одному из двух вариантов.

13.3.1 В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы ГСО, по составу аналогичные пробам анализируемых объектов по приложению А.

13.3.2 По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ГСО определяемого элемента.

К добавке предъявляется ряд требований:

– добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии пробоподготовки и анализа;

– вводимая добавка должна содержать примерно такое же количество (концентрацию) определяемого элемента, что и анализируемая проба;

– проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций компонента.

Контроль проводится в этом случае по результатам анализов пробы до ($X_п$) и после введения добавки ($X_{пд}$) определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между концентрациями определяемого элемента в пробе с добавкой ($X_{пд}$), без добавки ($X_п$) и вводимой концентрацией добавки $C_д$ по абсолютной величине не должна превышать значений нормативов оперативного контроля погрешности (точности):

– при проведении внешнего контроля при P = 0,95

$$\left|X_{пд} - X_п - C_д\right| \le K\,; \qquad (10)$$

– при проведении внутрилабораторного контроля при P = 0,90

$$\left|X_{пд} - X_п - C_д\right| \le K_1\,, \qquad (11)$$

где $X_{пд}$ – концентрация определяемого элемента в пробе с добавкой, мг/кг;

$X_п$ – концентрация определяемого элемента в пробе, мг/кг;

$C_д$ – концентрация вводимой добавки, мг/кг;

K – норматив внешнего оперативного контроля погрешности (точности), мг/кг;

K_1 – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (точности), мг/кг.

Нормативы оперативного контроля погрешности K и K_1 рассчитывают по формулам:

$$K = \sqrt{(Дx_{пд})^2 + (Дx_п)^2}\,, \qquad (12)$$

$$K_1 = 0{,}84 \cdot \sqrt{(Дx_{пд})^2 + (Дx_п)^2}\,, \qquad (13)$$

где $Δx_{пд}$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой, мг/кг;

$Δx_п$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая исходной пробе, мг/кг;

$Δ$ – абсолютная погрешность, следует рассчитывать по 11.2.2.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности анализ повторяют и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, устраняют их.

Таблица 4 – **Нормативы оперативного контроля при анализе проб рыбы, морепродуктов и продуктов их переработки при определении содержания ртути методом ИВ**

Норматив оперативного контроля	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид уравнений зависимости нормативов оперативного контроля от содержания элемента в пробе X, мг/кг
Норматив контроля сходимости d при P = 0,95 и n = 2	От 0,008 до 10,0	$\lg d = 0{,}805 \cdot \lg X - 0{,}808$
Норматив контроля воспроизводимости D при P = 0,95		$\lg D = 0{,}925 \cdot \lg X - 0{,}520$
Норматив контроля точности K при P = 0,95		$\lg K = 0{,}852 \cdot \lg X - 0{,}643$
Норматив контроля точности K_1 при P = 0,90		$\lg K_1 = 0{,}807 \cdot \lg X - 0{,}480$

Таблица 5 – **Значения допустимых значений нормативов оперативного контроля при определении содержания ртути в пробах рыбы, морепродуктов и продуктах их переработки методом ИВ**

X, мг/кг	d, мг/кг	D, мг/кг	K, мг/кг	K_1, мг/кг	δ, %
0,0080	0,0032	0,0035	0,0037	0,0070	46,5
0,0100	0,0038	0,0043	0,0045	0,0083	45,0
0,0200	0,0067	0,0081	0,0081	0,0141	40,6
0,0500	0,0140	0,0190	0,0180	0,0290	35,4
0,1000	0,0240	0,0360	0,0320	0,0500	32,0
0,2000	0,0420	0,0680	0,0580	0,0880	28,9
0,50	0,09	0,16	0,13	0,19	25,2
1,00	0,16	0,30	0,23	0,34	22,8
2,00	0,27	0,57	0,41	0,61	20,5
5,00	0,57	1,34	0,90	1,36	17,9
7,00	0,74	1,82	1,19	1,82	17,1

Приложение А
(рекомендуемое)

Норматив контроля точности с использованием стандартных образцов, по составу аналогичных пробам анализируемых объектов

В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы ГСО, по составу адекватные пробам анализируемых объектов.

В этом случае расхождение между результатом анализа стандартного образца X и аттестованным значением содержания элемента в нем $C_{ат}$ не должно превышать значения нормативов оперативного контроля погрешности:

– при проведении внешнего контроля

$$|X - C_{ат}| \le K; \qquad (А.1)$$

– при проведении внутрилабораторного контроля

$$|X - C_{ат}| \le K_1, \qquad (А.2)$$

где X – результат анализа стандартного образца, мг/кг;
$C_{ат}$ – аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;
K – норматив внешнего оперативного контроля погрешности, мг/кг;
K_1 – нормативы внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, мг/кг.

Нормативы оперативного контроля погрешности К и K_1 рассчитывают по формулам из таблицы 4

$$K = 10^{0,852\,\lg X - 0,643}, \qquad (А.3)$$

$$K_1 = 10^{0,807\,\lg X - 0,480}, \qquad (А.4)$$

или определяют методом линейной интерполяции по таблице 5, принимают $K = \Delta$.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности анализ повторяют и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, устраняют их.

Приложение Б
(информационное)

Библиография

[1]	ТУ РБ 03535109 296-99	Дозатор-перекрутчик
[2]	ТУ 6-09-2502-77	Вода бидистиллированная
[3]	ТУ РБ 100845449.001-2001	Бумага индикаторная.«Хлор-тест-экспресс»

Ответственный за выпуск *И.А.Воробей*

Сдано в набор 16.08.2002 Подписано в печать 01.10.2002 Формат бумаги А4
Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,86 Усл. кр.- отт. 1,86 Уч.- изд. л. 0,84 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия ЛВ № 231 от 04.03.98. Лицензия ЛП № 408 от 25.07.2000
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru