Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
(регистр. код ФР.1.31.2009.06238)

МУ 08-47/221
(по реестру метрологической службы Томского политехнического университета)

СЫРЬЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ, ЭКСТРАКТЫ И НАПИТКИ НА ЕГО ОСНОВЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМ СЕЛЕНА

Томск

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО" ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
№ 08-47/221

Методика выполнения измерений массовых концентраций форм селена методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО ВНП Ф "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/221 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

СЫРЬЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ, ЭКСТРАКТЫ И НАПИТКИ НА ЕГО ОСНОВЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМ СЕЛЕНА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент и его форма	Диапазон измеряемых концентраций мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Селен общий	От 0,01 до 1,0 включ.	9	13	26
Селен неорганический				
Селен органический				

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспризводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент и его форма	Диапазон измеряемых концентраций мг/кг (мг/дм^3)	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Селен общий	От 0,01 до 1,0 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Селен неорганический			
Селен органический			

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.

3 Дата выдачи свидетельства 12 марта 2008 г

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

Н.П. Пикула

" 12 " марта 2008 г.

"СОГЛАСОВАНО"
Главный метролог ТПУ
Е.Н. Рузаев
14. 03 2008 г.

"СОГЛАСОВАНО"
Директор
ФГУ "Томский ЦСМ"
М. М.Чухланцева
11.03.2008 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НР и ИТ ТПУ
В.А.Власов
" 17 " 03 2008 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
Г.Б.Слепченко
" 12" марта 2008 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/221) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций общего селена, а так же его органических и неорганических форм методом катодной инверсионной вольтамперометрии. Методика предназначена для анализа проб сырья растительного, экстрактов и напитков на его основе.

Диапазон измеряемых массовых концентраций селена, его органических и неорганических форм в пробах анализируемых объектов составляет от 0,01 до 1,0 мг/кг (мг/дм^3). Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается взятие большей навески (аликвоты) анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления при вольтамперометрических измерениях (не более, чем в 10 раз).

Для разделения органических и неорганических форм селена, получения электроактивной формы селена (4+) и устранения органической составляющей матрицы пробы проводят предварительную подготовку проб по 10.2 настоящего документа.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая пятиводная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4228-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520-78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая одноводная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8269-97 Мельница шаровая лабораторная. Общие технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11081-75 Реактивы. Кислота селенистая. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магния нитрат. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия.

ГОСТ 14261-77 Реактивы. Кислота хлористоводородная особой чистоты. Технические условия.

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

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

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

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

ГОСТ 20298-74 Катионит КУ-2. Технические условия

ГОСТ 20301-74 Анионит АВ-17-8. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

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

ГОСТ 26313-84 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб.

ГОСТ 27262-82 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 27067-86. Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия

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

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 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Количественный химический анализ проб растительного сырья, экстрактов и напитков на его основе при определении массовых концентраций общего селена, а также его органических и неорганических форм заключается в измерении концентрации селена в форме Se (4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в растворе предварительно подготовленной разными способами для разных форм селена пробы анализируемого объекта. Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

Разделение органических и неорганических форм селена проводят на разных ионообменных колонках. Для получения органических форм селена анализируемый раствор пробы пропускают через колонку, заполненную анионитом АВ-17-8 в CH_3COO^- – форме. Неорганические формы селена получают разделением на колонке с катионитом КУ-2-8 в H^+ – форме.

Затем в прошедших через колонки растворах (элюатах) определяют концентрации органических и неорганических форм селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии. Для этого каждую форму селена в навеске пробы или в элюатах окисляют до селена (6+) методом мокрого озоления и прокаливания в присутствии солей магния, а затем химически восстанавливают Se (6+) до Se (4+) раствором соляной кислоты концентрации 6 моль/дм^3.

Схема подготовки проб растительного сырья приведена на рис.2.

Подготовка проб напитков и экстрактов начинается с этапа – аликвота пробы.

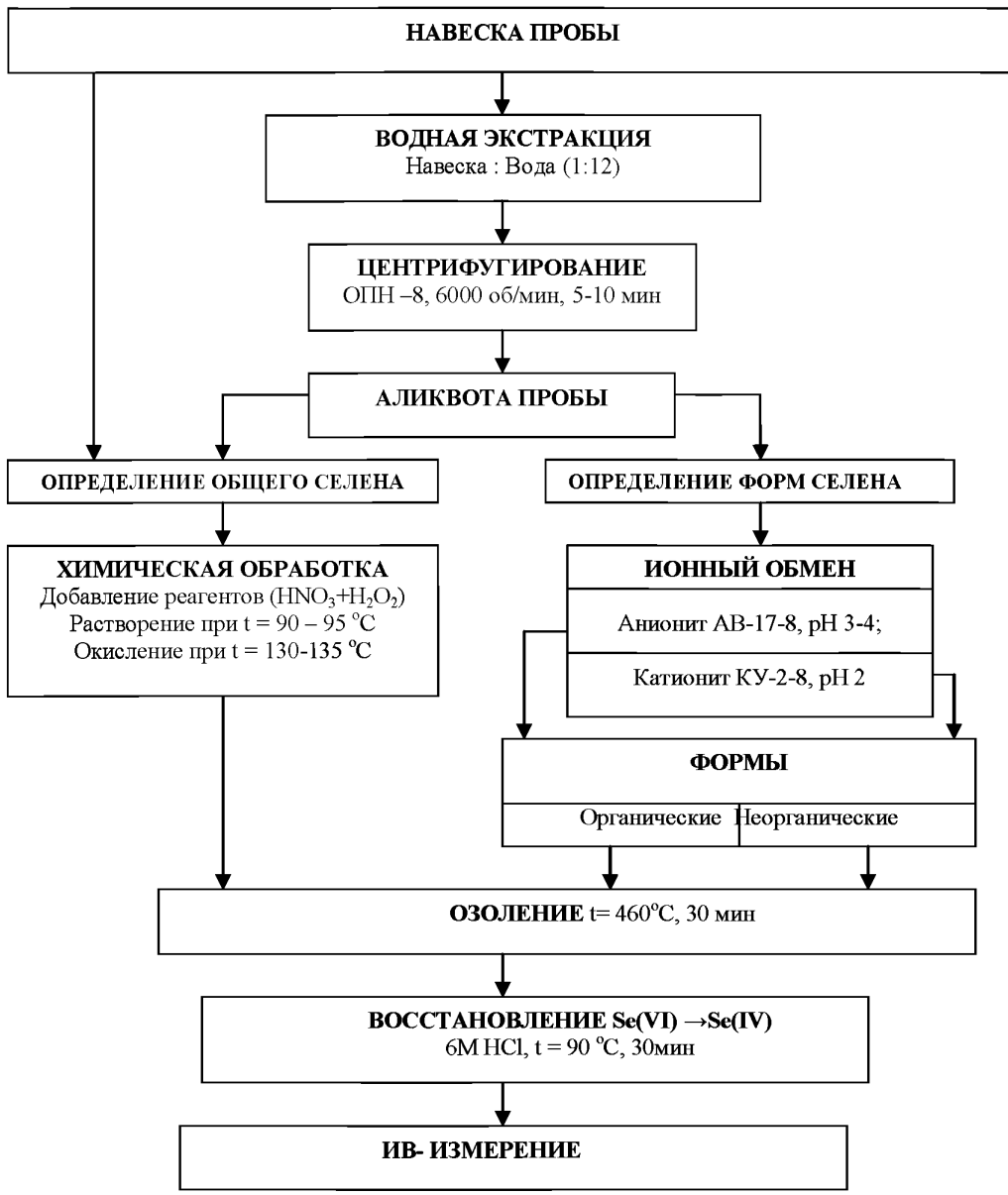


Рисунок. 2 Общая схема пробоподготовки для определения общего селена, его органических и неорганических форм в растительном сырье, экстрактах и напитках на его основе методом ИВ

Процедуры «озоление», «восстановление» и «ИВ- измерения», представленные на рис.2, проводятся отдельно для каждой из форм селена.

Для получения аналитических сигналов (пиков) селена в методе катодной ИВ проводят электронакопление селена (4+) в форме малорастворимого соединения - селенида меди (Cu_2Se) на графитовом электроде, модифицированным ртутью, полученной в режиме *in situ*, затем проводят катодное восстановление концентрата и измеряют протекающий ток при наложении меняющегося потенциала при протекании реакции:

$$Cu_2Se + 2e + 2H^+ \rightarrow 2Cu^0 + H_2Se\ .$$

Потенциал катодного пика селена равен минус 0,70 В.

Массовую концентрацию каждой из форм селена в анализируемых пробах определяют по методу добавок аттестованных смесей (АС) селена.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности Р=0,95

Определяемый компонент и его форма	Диапазон измеряемых концентраций мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Селен общий	От 0,01 до 1,0 включ	9	13	26
Селен органический				
Селен неорганический				

4.2 Значения показателей точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4.3 Термины и определения, касающиеся показателей точности, соответствуют ГОСТ Р ИСО 5725-1.

5 ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами и электротехническими устройствами напряжением до 1000 В.

5.1.3 Соединения селена ядовиты, поэтому хранить их следует в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении аттестованных смесей.

5.1.4 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.

5.1.5 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.2 Требования к квалификации исполнителя

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

5.3 Условия измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха	(25 ± 10) ^{o}C;
- атмосферное давление	(760 ± 30) мм.рт.ст;
- относительная влажность воздуха	(65 ± 15) %;
- частота переменного тока	(50 ± 5) Гц ;
- напряжение питания в сети	(220 ± 22) В

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы.

6. 1 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование

6.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] в комплекте с IBM – совместимым компьютером.

6.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод – графитовый, модифицированный ртутью, полученной в режиме *in situ;*
- электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные кварцевые стаканчики вместимостью 20 - 25 см^3.
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

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

6.1.4 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01÷1,00 см^3 (10 ÷1000 мкл) типа П1 или другого типа.

6.1.5 Комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}C до 650 ^{0}C с погрешностью измерений ±15 ^{0}C (изготовитель ООО “ИТМ”, г.Томск).

6.1.6 Центрифуга ОПН-8 [2].

6.1.7 Щипцы тигельные [3].

6.1.8 Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 2405

6.1.9 Мельница шаровая лабораторная по ГОСТ 8269.0-97

6.1.10 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа)

6.1.11 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165 или [4]

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

6.1.12 Муфельная печь типа ПМ-8 млм МР-64-0215 по ГОСТ 9736;

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150°С до 600°С с погрешностью ± 25°С

6.2 Посуда

6.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

6.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

6.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

6.2.4 Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.2.5 Две колонки для ионитов, изготовленные из прямой стеклянной трубки с внутренним диаметром 2,5 см, в нижней части которой имеется слой стекловаты и кран. В качестве колонки можно использовать нижнюю часть бюретки (ГОСТ 25336) вместимостью 25 $см^3$ со слоем фильтрующей стекловаты.

6.2.6 Фильтры стеклянные №3 и 4 по ГОСТ 25336

6.2.7. Воронки делительные по ГОСТ 25336

6.2.8. Ступка с пестиком по ГОСТ 29225

6.3. Реактивы и материалы

6.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов селена (4+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р=0,95 с концентрацией элемента 1,0 $г/дм^3$ (например, ГСО 6076-91; ГСО 7340-96) или с концентрацией 0,1 $г/дм^3$ (например, ГСО 5233-96).

6.3.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов ртути (2+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р=0,95 с концентрацией элемента 1,0 $г/дм^3$. (например, ГСО 8004-95 или ГСО 7263-96) или с концентрацией 0,1 $г/дм^3$ (например, ГСО 3396-90, ГСО 8006-93).

6.3.3 Кислота селенистая по ГОСТ 11081 (при отсутствии ГСО селена).

6.3.4 Магния нитрат по ГОСТ 11088 ч.

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

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

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

6.3.8 Ртуть (II) азотнокислая одноводная по ГОСТ 4520 х.ч. (при отсутствии ГСО ртути).

6.3.9 Магния оксид по ГОСТ 4526 х.ч.

6.3.10 Натрий хлористый по ГОСТ 4233

6.3.11 Аммоний роданистый по ГОСТ 27067.

6.3.12 Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199

6.3.13. Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

6.3.14 Медь (II) сернокислая пятиводная по ГОСТ 4165 х.ч.

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

6.3.16 Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490.

6.3.17 Калия хлорид по [6].

6.3.18 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

6.3.19 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228.

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

6.3.21 Бумага индикаторная универсальная pH 1 – 14.

6.3.22 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая [7] или шкурка шлифовальная тканевая алмазная [8].

6.3.23 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

6.3.24 Катионит КУ-2 по ГОСТ 20298.

6.3.25 Анионит АВ-17-8 по ГОСТ 20301.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч. или х.ч. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому веществу.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗОВ

7. 1 Отбор проб

Отбор проб растительного сырья, экстрактов и напитков на его основе для определения массовых концентраций селена и его форм проводят в соответствии с ГОСТ 26313 и ГОСТ 27262.

Для анализа следует одновременно использовать две параллельные и одну холостую пробы или две параллельные и одну резервную пробы. Резервной является третья параллельная проба, применяемая в случае неудовлетворительных результатов при проверке приемлемости параллельных результатов (по 9.4).

7.2 Подготовка прибора к работе

Подготовку и проверку работы средств измерений производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Устанавливают режим работы прибора в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Параметры и условия измерений аналитических сигналов селена инверсионно-вольтамперометрическим методом

Параметры и условия измерений	Значение
- система измерений	рабочий электрод – графитовый, модифицированный ртутью, полученной в режиме *in situ;* электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3; вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.
- фоновой электролит	раствор соляной кислоты с добавлением растворов ионов меди (2+) и ртути (2+)
- режим измерения напряжения	дифференциально-импульсный
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 0,20
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,20
- конечное напряжение развертки, В	минус 1,20
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50...60
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы, А/мм	$1 \cdot 10^{-9}$ ... $1 \cdot 10^{-10}$ *)
- время электролиза, с	60...300 *)
*) - в зависимости от содержания элемента в растворе анализируемой пробы	

7.3 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 – 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 450 – 500 °С в течение 5 – 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтровальной бумагой с сухим натрием двууглекислым, споласкивают бидистиллированной водой, затем промывают раствором азотной кислоты (1:1) и многократно бидистиллированной водой. Прокаливают в муфельной печи при температуре 400 – 550 °С в течение 5 – 10 мин. Селен (4+) не адсорбируется стенками стаканчиков, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (отсутствие селена) перед каждым анализом. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

7. 4 Приготовление индикаторного (рабочего) электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода

7.4.1 Подготовка индикаторного (рабочего) графитового, модифицированного ртутью, электрода, полученного в режиме *in situ* (Hg-ГЭ)

Hg-ГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него ртутью в режиме «*in situ*».

Для получения Hg-ГЭ рабочую поверхность графитового электрода предварительно обрабатывают с помощью шлифовальной шкурки, а затем полируют на фильтре. Ополаскивают рабочую поверхность бидистиллированной водой, опускают в раствор соляной кислоты концентрации 0,6 - 0,8 моль/дм^3, содержащий ионы Hg (2+) в концентрации 5 мг/дм^3 и ионы меди (2+) концентрации 2,0 мг/дм^3. Проводят электролиз в трехэлектродной ячейке в процессе проведения вольтамперометрических измерений по 10.5.2.

После проведения анализов электроды хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода протирают на фильтровальной бумаге и ополаскивают бидистиллированной водой.

7.4.2 В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют хлорсеребряный электрод. Новые хлорсеребряные электроды заполняют одномолярным раствором хлорида калия и выдерживают не менее 12 ч для установления равновесного значения потенциала. После проведения анализов электроды хранят, погрузив рабочие поверхности электродов в одномолярный раствор хлорида калия. Перед использованием электроды тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

7. 5 Приготовление основных и вспомогательных растворов

7.5.1 Основным раствором селена (4+) является раствор с концентрацией 100,0 мг/дм^3.

В качестве основного раствора можно использовать Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов селена с аттестованным значением концентрации 0,1 г/дм^3 = 100 мг/дм^3 (например, ГСО 5233-90). Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При наличии ГСО с содержанием ионов селена 1,0 г/дм^3 = 1,0 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3 (например, ГСО 6076-90, ГСО 7340-96) основной раствор готовят путем разбавления исходного раствора (1000 мг/дм^3) бидистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 исходного раствора селена концентрации 1000 мг/дм^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

При отсутствии ГСО раствора селена (4+) возможно приготовление раствора селена (4+) концентрации 100,0 мг/дм^3 из селенистой кислоты (согласно ГОСТ 4212). Для этого на аналитических весах берут навеску 0,1633 г селенистой кислоты с точностью 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты, 0,02 см^3 концентрированной азотной кислоты, примерно 50см^3 бидистил-

лированной воды, тщательно перемешивают до полного растворения навески, затем доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор селена с концентрацией 100,0 мг/дм^3 устойчив в течение 3-х месяцев.

7.5.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0 и 1,0 мг/дм^3 селена готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 3. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей (АС) селена

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора селена
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-2
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-3

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 - 15 дней; АС-3 – 5 дней.

7.5.3 Рабочий раствор ионов ртути (2+) концентрации 100,0 мг/дм^3

При наличии ГСО с содержанием ионов ртути 1,0 г/дм^3 = 1,0 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3 (например, ГСО 8004-95) рабочий раствор готовят путем разбавления исходного раствора ртути (2+) бидистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 исходного раствора ионов ртути (2+) концентрации 1000 мг/дм^3, добавляют примерно 20 см^3 бидистиллированной воды, затем 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

В качестве рабочего раствора можно использовать Государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов ртути (2+) с аттестованным значением концентрации 0,10 мг/см^3=100 мг/дм^3 (например ГСО 3396-90, ГСО 8006-93). Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора ртути возможно приготовление рабочего раствора ионов ртути (2+) из ртути азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (по ГОСТ 4212). Для этого на аналитических весах берут навеску (0,1708 ± 0,0002) г ртути азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 20 – 30 см^3 бидистиллированной воды и 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения навески и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Таким образом, получен раствор с содержанием 1000,0 мг/дм^3 ионов ртути (2+). Для приготовления раствора с содержанием 100,0 мг/дм^3 из этого раствора с помощью пипетки берут 5,0 см^3 раствора, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, вносят туда же 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рабочий раствор ионов ртути (2+) с концентрацией 100 мг/дм^3 устойчив в течение 3-х месяцев.

7.5.4 Раствор натрия гидроокиси концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску (0,40 ± 0,01) г натрия гидроокиси помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.5 Раствор натрия гидроокиси концентрации 1 моль/дм^3

Навеску (4,00± 0,01) г натрия гидроокиси помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.6 Раствор хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (7,46 ± 0,01) г хлорида калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.7 Раствор магния нитрата концентрации 75,0 г/дм^3

Навеску (7,50 ± 0,01) г нитрата магния помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Возможно приготовление раствора из окиси магния. Для этого навеску (2,00 ± 0,01) г окиси магния помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 20,0 см^3 бидистиллированной воды, 15 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения навески и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.8 Раствор сульфата меди концентрации 100,0 мг/дм^3

Навеску (0,040 ± 0,001) г сульфата меди пятиводного $CuSO_4 \times 5H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой. Добавляют 0,1 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.9 Соляную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 110 °С) соляная кислота имеет концентрацию приблизительно (6,5 – 7,5) моль/дм^3.

7.5.10 Раствор соляной кислоты концентрации (0,6 – 0,8) моль/дм^3

Аликвоту перегнанной соляной кислоты объемом 10,0 см^3, взятую с помощью пипетки, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.11 Раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3

Аликвоту перегнанной соляной кислоты объемом 16,0 см^3, взятую с помощью пипетки, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.12 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота имеет концентрацию приблизительно (10 – 11) моль/дм^3. Более точную концентрацию кислоты устанавливают титрованием раствором натрия гидроокиси концентрации 0,1 моль/ дм^3.

7.5.13. Насыщенный раствор натрия хлористого

Навеску (36,40± 0,01) г натрия хлористого помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.14 Раствор аммония роданистого концентрации 0,5 моль/дм^3

Навеску (3,80± 0,01) г аммония роданистого помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.15. Раствор натрия уксуснокислого концентрации 1,5 моль/дм^3

Навеску (18,60± 0,01) г натрия уксуснокислого помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.6 Подготовка ионообменных смол (ионитов)

7.6.1 Отмывка ионообменных смол от ионов Fe(III) и органических мономеров.

7.6.1.1 Навеску сухой ионообменной смолы (анионита или катионита) массой около 200 г помещают в химический стакан, заливают насыщенным раствором хлорида натрия и оставляют набухать в течение 12-24 часов. После этого жидкость декантируют, а набухшие зерна переносят в делительную воронку.

7.6.1.2 Для удаления ионов Fe(III) из ионообменной смолы, слой ионообменника заливают 2 моль/дм^3 раствором HC1, выдерживают в течение 3-5 минут и сливают раствор со скоростью 1 см^3/мин. Затем слой ионообменника заново заливают бидистиллированной водой, выдерживают в течение 3-5 минут и сливают раствор со скоростью 1 см^3/мин. Эти операции повторяют до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться минеральными солями и давать положительную реакцию на Fe(III) с аммонием роданистым.

7.6.1.3 Для проверки наличия ионов Fe (III) в сухую чистую пробирку отбирают 2 – 3 капли прошедшего через ионит раствора HCl, приливают 2 капли 0,5 моль/дм^3 раствора аммония роданистого. Если раствор окрашен, процедуру повторяют по 7.6.1.2.

7.6.1.4 Затем, для удаления органических мономеров, слой ионообменной смолы заливают раствором натрия гидроокиси концентрации 1 моль/дм^3, выдерживают в течение 3-5 мин и сливают раствор со скоростью 1 см^3/мин. Избыток щелочи удаляют бидистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

7.6.2 Перезарядка ионообменных смол

7.6.2.1 **Анионит АВ – 17** используют для сорбции неорганических форм селена, при этом органические формы селена переходят в анализируемый раствор. Для перезарядки анионита АВ – 17 в $CH3COO^-$ – форму, анионит, подготовленный по 7.6.1, заливают раствором натрия уксуснокислого концентрации 1,5 моль/дм^3, выдерживают в течение 3 -5 минут и сливают раствор со скоростью 1 см^3/мин. Готовый анионит можно подсушить и хранить в закрытой посуде в течение 6 месяцев .

7.6.2.2 **Катионит КУ-2** используют для сорбции органических форм селена, при этом неорганические формы селена переходят в анализируемый раствор. Для перезарядки катионита КУ-2 в H^+ – форму, катионит, подготовленный по 7.6.1, заливают соляной кислотой концентрации 2 моль/дм^3 , выдерживают в течение 3-5 минут и сливают раствор со скоростью 1 см^3/мин. Процедуру повторяют 3 раза. Затем избыток кислоты удаляют бидистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Готовый катионит можно подсушить и хранить в закрытой посуде в течение 6 месяцев.

7.6.3 Подготовка ионообменной колонки

7.6.3.1 В нижнюю часть бюретки вместимостью 25 см^3 с прямым краном помещают опорный тампон из фильтрующей стекловаты. Затем приливают 10см^3 бидистиллированной воды, вносят навеску (0,25 ± 0,01) г подготовленного катионита КУ-2 или анионита АВ-17, слегка утрамбовывая стеклянной палочкой и следя при этом за тем, чтобы между зернами не было пузырьков воздуха. После этого воду сливают. Колонка готова к работе.

Для разделения органических и неорганических форм селена требуется подготовить по одной колонке с катионитом КУ-2 и анионитом АВ-17.

7.6.3.2 После проведения анализа колонки промывают бидистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Затем колонки с катионитом КУ-2 и анионитом АВ-17 заливают бидистиллированной водой и оставляют до следующего анализа. Одну и ту же колонку с ионитом можно использовать до 20 раз.

7.7 Подготовка проб

При проведении анализа проб растительного сырья, экстрактов и напитков его основе для определения массовых концентраций органических и неорганических форм селена проводят следующие операции:

7.7.1 Взятие навески (объема) пробы

При проведении количественного химического анализа рекомендуемые величины навесок проб растительного сырья или объемов экстрактов и напитков приведены в таблице 4. Навеска пробы берется с точностью до 0,001 г, объем пробы с точностью 0,02см^3.

Таблица 4 – Рекомендуемые величины навесок растительного сырья или объемов экстрактов и напитков для анализа

Объект анализа	Навеска (объем) пробы
Сырье растительное	0,2 – 1,0 г
Экстракты и напитки из растительного сырья	5,0 – 10,0 см^3

7.7.1.1 Пробу, отобранную по 7.1, тщательно гомогенизируют до порошкообразного состояния. Для гомогенизации можно использовать ступку с пестиком или лабораторную шаровую мельницу. Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

7.7.1.2 Для приготовления экстрактов из растительного сырья навеску (2,0 – 5,0) г сухой смеси травы помещают в чистую колбу, добавляют (24 – 60) см^3 бидистиллированной воды, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Настаивают не менее 4-х час при комнатной температуре, периодически перемешивая смесь. Смесь фильтруют через стеклянный фильтр или центрифугируют 15 мин со скоростью 6000 об/мин. Надосадочную жидкость осторожно отделяют от осадка (декантацией). Полученный раствор является анализируемой пробой и готов для дальнейшей пробоподготовки.

7.7.2 Подготовка проб растительного сырья для выполнения измерений при определении массовой концентрации селена (общего)

7.7.2.1 Навески гомогенизированной пробы массой 0,100 – 0,200 г, взвешенные на аналитический весах с точностью до 0,0002 г (величина навески зависит от концентрации селена в пробе), помещают в чистые кварцевые стаканчики и слегка смачивают бидистиллированной водой. Затем в стаканчики добавляют по 3,0 см^3 перегнанной азотной кислоты, 0,5 см^3 пероксида водорода и 0,5 см^3 раствора магния азотнокислого концентрации 75,0 г/дм^3.

Стаканчики с пробами помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 90 – 95 °С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 130 – 135 °С до влажных солей.

7.7.2.2 Повторно обрабатывают пробы, добавляя по 2 см^3 перегнанной азотной кислоты и по 0,5 см^3 пероксида водорода в каждый стаканчик. Пробы упаривают при температуре 130 – 135 °С . Эту операцию повторяют три – пять раз. Последний раз упаривают пробу до сухого остатка.

Примечание. *Все реактивы добавляют в стаканчики с пробой, предварительно вынув их из комплекса.*

7.7.2.3 Повышают температуру в комплексе «Темос-Экспресс» до (450 ± 10) °С и прокаливают стаканчик с пробой при этой температуре течение 30 мин. После прокаливания остаток в стаканчике не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют при температуре 130 °С.

7.7.2.4 После получения белого остатка однородного цвета стаканчики охлаждают, добавляют в них по 1,5 см^3 перегнанной соляной кислоты и закрывают стеклянными крышками. Стаканчик вновь помещают на плитку либо в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» при температуре 90 °С и проводят химическое восстановление селена (6+) до селена (4+) соляной кислотой концентрации 6 моль/дм^3 в течение 30 мин.

7.7.2.5 Затем стаканчики охлаждают, добавляют по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды (тщательно смывая этой водой конденсат с крышечек в стаканчик), 0,5 $см^3$ ртути (2+) азотнокислой концентрации 100 $мг/дм^3$ и 0,2 $см^3$ меди сернокислой концентрации 100 $мг/дм^3$. Проба готова к измерению.

7.7.3 Подготовка проб экстрактов и напитков на основе растительного сырья для выполнения измерений при определении массовой концентрации селена (общего)

7.7.3.1. Из полученного по 9.6.1.2 раствора в два чистых кварцевых стаканчика отбирают точные одинаковые аликвоты (5 – 10) $см^3$ с точностью 0,02$см^3$.

7.7.3.2. Затем в стаканчики добавляют по 3,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода и 0,5 $см^3$ раствора магния азотнокислого концентрации 75,0 $г/дм^3$. Стаканчики с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают при температуре 130 – 135 °С до влажных солей.

Далее выполняют операции по 7.7.2.2 – 7.7.2.5 настоящей методики.

7.7.4. Подготовка проб экстрактов и напитков на основе растительного сырья для определения органических и неорганических форм селена

7.7.4.1 Подготовка пробы для определения органических форм селена

В анализируемой пробе универсальной индикаторной бумагой измеряют величину pH. По каплям добавляют раствор соляной кислоты концентрации 6,5 - 7,5 $моль/дм^3$ до величины pH 3-4.

Из полученного раствора (минерализата) отбирают две одинаковые аликвоты (5 – 10) $см^3$ с точностью 0,02$см^3$ и последовательно пропускают через ионообменную колонку с анионитом АВ-17, подготовленным по 7.6, со скоростью 1 – 1,5 $см^3$/мин. Каждая аликвота является параллельной анализируемой пробой. Каждый элюат (аликвота анализируемой пробы, прошедшая через ионит) собирают в отдельный чистый кварцевый стаканчик объемом 25 $см^3$.

Далее выполняют операции по 7.7.3.2 и 7.7.2.2 – 7.7.2.5 настоящей методики.

7.7.4.2. Подготовка пробы для определения неорганических форм селена

В анализируемой пробе универсальной индикаторной бумагой измеряют величину pH. По каплям добавляют раствор соляной кислоты концентрации 6,5-7,5 $моль/дм^3$ до величины pH 2.

Из полученного раствора отбирают две одинаковые аликвоты (5 – 10) $см^3$ с точностью 0,02$см^3$ и последовательно пропускают через ионообменную колонку с катионитом КУ-2, подготовленным по 7.6, со скоростью 1 – 1,5 $см^3$/мин. Каждая аликвота является параллельной анализируемой пробой.

Далее выполняют операции по 7.7.3.2 и 7.7.2.2 – 7.7.2.5 настоящей методики.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение ИВ измерений проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб, подготовленных к измерениям.

Выполнение вольтамперометрических измерений включает следующие основные операции:

- формирование in situ графитового электрода модифицированного ртутью (электрохимическое накопление ртути) в растворе фонового электролита;
- регистрация вольтамперограмм фонового электролита и проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена;
- регистрация вольтамперограмм раствора подготовленной пробы;
- регистрация вольтамперограмм раствора подготовленной пробы с введенной добавкой АС селена.

Регистрацию вольтамперограмм фонового электролита, раствора подготовленной пробы и раствора подготовленной пробы с добавкой аттестованной смеси элемента выполняют не менее трех раз при одних и тех же условиях и режимах работы прибора.

Условия проведения вольтамперометрических измерений приведены в таблице 2 раздела 7.2.

Выполнение измерений проводят с помощью компьютеризованного вольтамперометрического анализатора - вольтамперометрического комплекс СТА одновременно в трех ячейках по 8.1.

8. 1 Выполнение измерений на аналитическом комплексе СТА

Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

8.1.1 Подготовка индикаторного ртутно-графитового электрода (Hg-ГЭ) и проведение контрольного (холостого) опыта

Для получения Hg-ГЭ поверхность графитового электрода предварительно обрабатывают с помощью шлифовальной шкурки, а затем полируют на фильтре. Ополаскивают рабочую поверхность бидистиллированной водой.

В каждый из трех чистых стаканчиков помещают 9,3 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 моль/$дм^3$, 0,5 $см^3$ ртути азотнокислой концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ меди сернокислой концентрации 100 мг/$дм^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА.

Устанавливают электроды:

-индикаторный графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

-хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

-хлорсеребряный (вспомогательный) – в гнездо ВЭ;

- трубочки для подачи газа.

Из команды «ВЫБОР» загружают или создают файл - трассу «Se (кат)» со следующими параметрами

Трасса «Se (кат)»

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="5">1 - Вкл. 2 – Вкл. 3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Дифференциально-импульсный режим
Шаг – 8
Амплитуда – 40
Задержка 1 – 75
Задержка 2 – 15
Заполнение – 50
Потенциал – 0,0
Iрез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2: 0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>30</td><td>-1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60-300</td><td>-0,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,200</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>скорость 5 0 мВ/с</td><td>-1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 3
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
</table>

Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Se Потенциал -0,700 Зона [+/- мВ] 100	

Запускают команду «ФОН», затем команду «ПУСК» и проводят 3 цикла измерений. Проводят обработку полученных вольтамперных кривых («УСРЕДНЕНИЕ»). Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

Так как селен обычно отсутствует в используемых реактивах, холостую пробу делают только при смене партии реактивов, посуды и т.д.

Подготовку "холостой" пробы проводят аналогично (по 7.7), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

8.1.2 Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена

В стаканчики вносят по 0,02 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$ (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду «ПРОБА» (устанавливают курсор на «ПУСК/СТОП», щелкают левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») (см. «Руководство пользователя») и переходят в команду «ДОБАВКА».

В стаканчики с пробой вносят еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10,0 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески		0.00 [г]
Объем пробы		10,00 [$см^3$]
Объем минерализата		10,00 [$см^3$]
Объем аликвоты		10,00 [$см^3$]
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Se	0,02	10,0

После обработки вольтамперных кривых пробы с добавкой («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождение между результатами измерений, полученных в разных ячейках, составляет менее 10 %, ртутно-графитовый электрод считается пригодным к работе.

После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности («ФОН», «ПРОБА», «ДОБАВКА»).

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 10 %, ртутно-графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операции по 8.1.1 – 8.1.2 с новой контрольной пробой.

Растворы с контрольной пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают; стаканчики к новым измерениям готовят по 7.3.

8.1.3 Измерения при анализе пробы на содержание одной из форм селена

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

В каждый чистый кварцевый стаканчик помещают по 9,3 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 $моль/дм^3$, 0,5 $см^3$ ртути азотнокислой концентрации 100 $мг/дм^3$ и 0,2 $см^3$ меди

сернокислой концентрации 100 мг/дм^3. Полученные растворы являются фоновыми электролитами.

Стаканчики с фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку анализатора СТА. Опускают электроды, проверенные по 8.1.1–8.1.2. Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла. Проводят обработку полученных вольтамперных кривых («УСРЕДНЕНИЕ»). Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

Вынимают стаканчики с фоновым электролитом и помещают вместо них стаканчики с пробой, подготовленной для измерения по 7.7. настоящей методики.

Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают (первую вольтамперограмму исключают всегда).

После измерения пробы выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Например:

Масса навески	0,50 [г]	
Объем пробы	0,0 [см^3]	
Объем минерализата	10,00 [см^3]	
Объем аликвоты	10,00 [см^3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см^3]	Концентрация АС [мг/дм^3]
Se	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС селена. Добавку вносят в малом объеме, чтобы не учитывать разбавление раствора. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси селена приведены в таблице 5. Запускают команду «ПУСК».

Таблица 5 - Рекомендуемые добавки АС селена при анализе проб растительного сырья, экстрактов и напитков на его основе

Диапазон определяемых концентраций форм селена, мг/кг (мг/дм^3)	0,01 – 0,02	0,02 – 1,0
Навеска, г (объем, см^3) пробы для анализа	3,0 – 5,0 (10)	3,0 – 2,0 (5)
Время электронакопления, с	300-60	300 – 60
Концентрация АС селена для добавок, мг/дм^3	1,00	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС селена, см^3	0,02 – 0,05	0,01 – 0,05

Если к этому моменту измерения и разметка кривых проведены, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ.

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание селена завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «Содержание» и занести в «АРХИВ».

На рисунке 3 приведены вольтамперограммы селена методом катодной ИВ: 1-фон, 2 – проба, 3 – проба с добавкой раствора АС селена.

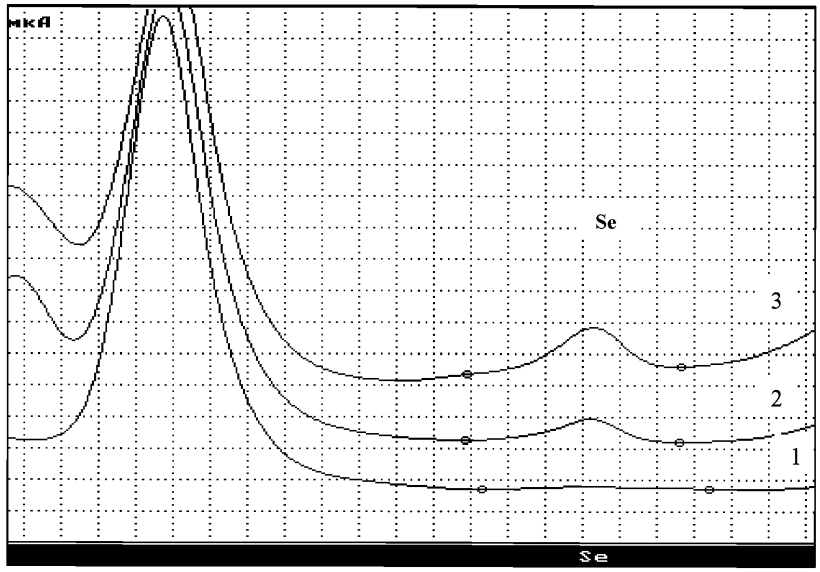


Рисунок 3. Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов селена в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) АС селена

Растворы с пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают бидистиллированной водой; стаканчики к новым измерениям готовят по 7.3.

9 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При использовании вольтамперометрических анализаторов в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений каждой параллельной пробы и расчет массовой концентрации элемента в пробе (X) выполняет система сбора и обработки данных анализатора. Результаты измерений могут быть распечатаны на принтере, выведены на дисплей и сформированы в отчет.

Обработку результатов измерений аналитических сигналов селена, а также расчет концентрации селена в анализируемой пробе можно проводить следующим образом:

9.1 Для определяемого элемента (селена) рассчитывают среднее (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов (катодных токов), полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой АС элемента. Получают значение I_2.

9.2 Массовую концентрацию (X, мг/кг или мг/дм^3) каждой из форм селена в анализируемой пробе вычисляют по одной из приведенных формул:

- при анализе проб растительного сырья:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{пр} \cdot V_{ал}}, \text{ мг/кг} \qquad (1)$$

- при анализе проб экстрактов и напитков

$$X = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр} \cdot V_{ал}}, \text{ мг/дм}^3 \qquad (2)$$

где:

X - содержание селена в анализируемой пробе, мг/кг или мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация АС селена, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки АС селена, см^3;

I_1 - величина аналитического сигнала селена в анализируемой пробе, единицы тока, мм;

I_2 - величина аналитического сигнала селена в пробе с добавкой, единицы тока, мм;

$m_{пр}$ - масса пробы, взятой для анализа, г;

$V_{мин}$ - объем минерализата – общий объем подготовленной пробы, из которой отбирается аликвота для выполнения процедуры разделения форм на ионообменниках и вольтамперометрических измерений, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, см^3;

$V_{пр}$ - объем пробы, взятой для анализа, см^3.

9.3 Вычисления проводят по 9.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

9.4. За результат измерения массовых концентраций форм селена в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r.

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и его форм	Диапазон измерений, мг/кг (мг/дм^3)	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, мг/кг (мг/дм^3)	Критическая разность (для трех результатов параллельных определений), **CR(3)**, мг/кг (мг/дм^3)
Селен общий	От 0,01 до 1,0 включ	$0{,}25 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}30 \cdot \overline{\tilde{O}}$
Селен органический			
Селен неорганический			
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r \qquad (3)$$

Абсолютное значение предела повторяемости указано в таблице 6 для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (4)$$

При выполнении условия (3) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

9.5 При превышении предела повторяемости (r) необходимо использовать результат третьего параллельного определения. Если при этом размах (X_{max} -X_{min}) результатов трех параллельных определений равен или меньше критической разности CR(3), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения критической разности (CR(3), для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

Если размах (X_{max} -X_{min}) больше CR(3), , выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76-2004 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

10.2 Результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$(X \pm \Delta)$

или ($\overline{X} \pm \Delta_л$), мг/кг (мг/дм^3), P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $\overline{X}$ - результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

$\pm \Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}. \qquad (5)$$

Где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности -δ) приведено в таблице 1.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

11.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

-оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76-2004 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

11.3 Одной из форм **контроля стабильности результатов анализа** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый:

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

11.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по РМГ 76-2004.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

11.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

12.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 7, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и его форм	Диапазон измерений, мг/кг (мг/дм^3)	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, мг/кг (мг/дм^3)
Селен общий	От 0,01 до 1,0 включ.	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Селен органический		
Селен неорганический		
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации селена, полученных в разных лабораториях.		

12.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А. 1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А. 1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по РМГ60-2003 [10]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А. 1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2| \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n =2, значение которого приведено в таблице 5. Проверяют условие

$$r_K \le r \ . \qquad (А.2)$$

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

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

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

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А. 1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего документа в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д. при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/дм^3 (мг/кг).

А. 3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_Л = 0{,}84 \cdot R , \quad (А.4)$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 7,

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}$, $\overline{X_2}$) считают удовлетворительными при условии

$$R_{ЛК} \le R_Л . \quad (А.5)$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X'}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 6.

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

С - величина добавки.

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

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

При установлении $\Delta_л$ можно использовать примечание в разделе 12.2 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_К < Кд . \quad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы с отсутствием данного элемента или очень малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика - С). Элемент концентрации С вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А. 5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_К$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - Х и его аттестованным значением - С, с нормативом оперативного контроля точности - К.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_K \le K \quad (А.11)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)
Библиография

[1] ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА. Технические условия

[2] ТУ 5.375-4261-76 Центрифуга ОПН-8. Технические условия

[3] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия

[4] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляциии воды. Технические условия

[5] ТУ 6-09-2502-77 Вода бидистиллированная. Технические условия

[6] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос.ч. Технические условия

[7] ТУ 2-036-0224450-014-89 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая. Технические условия

[8] ТУ 2-037-150-86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

[9] РМГ 76-2004 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[10] РМГ 60-2003 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Дерябина В.И .– к.х.н., доцент кафедры физики и химии Томского сельскохозяйственного института – филиала НГАУ

Филичкина О.Г. – н.с., научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ и ООО ВНПФ “ЮМХ”;

Захарова Э.А. – к.х.н., с.н.с. лаборатории №504 ТПУ;

Слепченко Г.Б. – с.н.с, д.х.н., научный руководитель научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ и ООО ВНПФ “ЮМХ”;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

ИНСТРУКЦИЯ

выполнение измерений массовой концентрации селена в растворе подготовленной пробы сырья растительного, экстрактов и напитков с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

1 Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

2 Подготовка ртутно-графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

В три чистых стаканчика вместимостью 15 – 20 см^3 вносят 10,0 см^3 соляной кислоты концентрации 0,6 – 0,8 моль/дм^3, 0,5 см^3 азотнокислой ртути концентрации 100 мг/дм^3 и 0,2 см^3 сернокислой меди концентрации 100 мг/дм^3. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА. Опускают в раствор индикаторные электроды (графитовые), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Se катодный»**), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА/ ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.**

Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Селен катодный**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-	Y	Y
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-1,200**	**0,050**	-	Y	Y
Y	**Очистка электрода**	**30**	**-1,200**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**120**	**-0,200**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,200**				
Y	**Развертка**	**50мВ/с**	**-1,200**				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Импульсная**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**8** мВ			
Задержка 1	**15** %			
Задержка 2	**85** %			
Начало импульса	**1** %			
Окончание импульса	**50** %			
Амплитуда	**40** мВ			
Накопление	**-**			

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**Se**	**-0,700**	**100**	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Se**	**25**		**26**

Сохраняют методику: или в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например **«Se катодный»**).

Измерение фона. Запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,001 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,001 мкА).

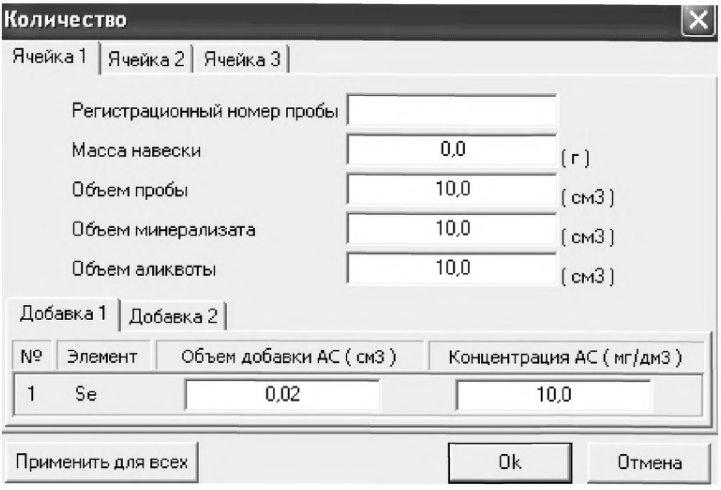
Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена. Вводят в чистые стаканчики, проверенные на чистоту, по 0,02 см^3 аттестованной смеси селена концентрации 10,0 мг/дм^3 (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Измерение контрольной пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 см^3 той же концентрации. Запускают команду **«**

Получение вольтамперограмм пробы с добавкой». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично А.2.5.2.

Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе. Заполняют таблицу «**Количество**» , например:



Для перехода в таблицу «**Концентрация**» в главном окне на панели управления нажимают кнопку – **Окно просмотра результат анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 20 %, ртутно-графитовые электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 20%, ртутно-графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операции .

Растворы с контрольной пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают; стаканчики промывают.

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

3 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

Одновременно рекомендуется проводить измерения двух параллельных и одной холостой пробы в трех стаканчиках.

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы», помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы»** (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки по 0,02 см^3 аттестованной смеси селена концентрации 10,0 мг/дм^3 (АС-1) или другой АС в зависимости от предполагаемой концентрации селена в пробе, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

Запускают команду **« Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

В окне «Просмотр результатов измерения сигнала» смотрят результаты разметки для всех типов вольтамперограмм во всех 3-х ячейках (после добавки).

***Вычисление массовых концентраций элемента*.** В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку – **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в архиве.** (См. «Руководство пользователя», раздел 5 «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word по существующему шаблону отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.2). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.1).

gost.e-ecolog.ru