Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
(регистр. код ФР.1.29.2010.07104)

МУ 08-47/229

(по реестру аккредитованной метрологической службы
Томского политехнического университета)

САХАР.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

ТОМСК

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
№ 08-47/229

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/229 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

САХАР.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Ртуть	От 0,005 до 0,5 включ.	12	17	35

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	От 0,005 до 0,5 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства **23 июня 2009 г**

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____Н.П. Пикула
" 23 " июня 2009 г.

"СОГЛАСОВАНО"
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н. Рузаев
" " _____2009 г.

"СОГЛАСОВАНО"
Директор
ФГУ "Томский ЦСМ"
_____М. М.Чухланцева
_____2009 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НРиИ ТПУ

_____В.А.Власов
_____2009 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ
_____ В.А.Власов
«___» _____ 200__ г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЮМХ»
_____ Слепченко Г.Б.
"___" _____ 200___ г.

МУ 08-47/229

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

САХАР.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П. Пикула
" 23 " июня 2009 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/229) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации ***ртути*** при анализе проб сахара и устанавливает порядок определения массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,5 мг/кг включ.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации ртути, устраняются путем разложения органической матрицы пробы азотной кислотой и перекисью водорода.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315–97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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

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

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 21-94 Сахар-песок. Технические условия

ГОСТ 22-94 Сахар-рафинад. Технические условия

ГОСТ 177–88 Реактивы. Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 2156–76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520–78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1–водная. Технические условия

ГОСТ 5381–72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8625–77 Манометр. 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 11125–84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. 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 14262–78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

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

ГОСТ 19908–90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие 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 требования

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

ГОСТ 26927-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути

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

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29225–91 (ИСО 1775–75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835–1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228–91 (ИСО 835–2–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

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

РМГ 60-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений раствора после предварительной подготовки пробы.

Метод ИВ–измерений основан на способности элемента, сконцентрированном на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента.

Предварительная подготовка проб сахара для определения массовой концентрации ртути основана на переводе всех форм ртути в двухвалентную ртуть при добавлении концентрированной азотной кислоты и пероксида водорода в процессе разложения органической матрицы пробы (рисунок 1).

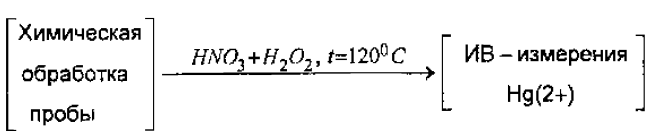


Рисунок 1. Основные этапы пробоподготовки при анализе проб сахара

Общая схема анализа методом ИВ состоит из следующих этапов (рисунок 2):

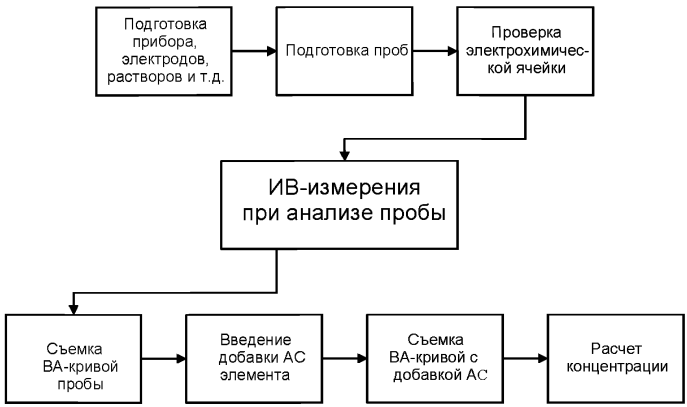


Рисунок 2. Основные этапы анализа проб сахара методом ИВ

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном золотографитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ), в течение заданного времени электролиза 60 – 120 сек. Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика на вольтамперограмме проводят при линейно–меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути в растворе фонового электролита (растворе азотной кислоты) равен (0,60 ± 0,05) В (рисунок 3 приложение Б).

Массовую концентрацию ртути в пробе определяют методом добавок аттестованных смесей ртути.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути при анализе проб сахара методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Ртуть	От 0,005 до 0,5 включ.	12	17	35

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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.

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов.

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

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

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производит химик–аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха, °С 25 ± 10
- Атмосферное давление, мм.рт.ст 760 ± 30
- Относительная влажность воздуха, % не более 80 %
- Частота переменного тока, Гц 50 ± 5
- Напряжение питания в сети, В 220 ± 22

Выполнение измерений на анализаторе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции с учетом технических условий на соответствующий объект анализа.

Например, по следующим документам: по ГОСТ 21-94 Сахар-песок. Технические условия; ГОСТ 22-94 Сахар-рафинад. Технические условия; ГОСТ 26907-86 Сахар. Условия длительного хранения; ГОСТ 26927-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути и др.

Для анализа используют две параллельные пробы и одну холостую пробу.

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

7.1 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование

7.1.1 Вольтамперометрический аналитический комплекс СТА [1] в комплекте с IBM–совместимым компьютером (приложение В, Г)

Анализатор должен быть снабжен электролитической ячейкой или датчиком, в состав которой входят:

❖ Электроды:

индикаторный электрод – золотографитовый на основе графита (пропитанного смесью парафина и полиэтилена), нанесение пленки золота на торец графитового электрода происходит непосредственно из анализируемого раствора *(«in situ»)*;

электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

❖ Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$.

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

7.1.3 Дозаторы пипеточные типа ДП–1–50 или ДП–1–1000 с дискретностью установки доз от 0,01 до 1,00 $см^3$ с погрешностью дозирования объема не более 2,5 %.

7.1.4 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (140 ± 1) атм. по ГОСТ 8625 (при использовании инертного газа).

7.1.5 Муфельная печь типа ПМ – 8 или 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;

или комплекс пробоподготовки “Темос–Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью измерений ±15 °С (изготовитель ООО “ИТМ”, г.Томск).

7.1.6 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

7.1.7 Аппарат для дистилляции воды АСД–4 по ГОСТ 28165 или [2].

7.1.8 Щипцы тигельные [3].

7.1.9 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.10 Шланги полиэтиленовые или резиновые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.11 Фильтры обеззоленные [4] .

7.1.12 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.1.13 Бумага масштабно–координатная.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить технические и метрологические характеристики не хуже указанных в данной методике анализа.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная с притертыми пробками 2–го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 500,0 $см^3$ и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 50,0; 10,0 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 – 30 $см^3$.

7.2.4 Стаканчики из промышленного кварцевого стекла марок КИ, КВ объемом 20 – 25 $см^3$.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.6 Крышки–дефлегматоры для стаканчиков из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 – 35 мм высотой 20 – 25 мм.

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

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов ртути с погрешностью не более 1 % отн. при Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3.

Например, ГСО 3497–86, ГСО 8004–93 (9К–1), ГСО 7263–96, МСО 0028:1998 – стандартные образцы состава растворов ртути концентрацией 1,0 мг/см^3.

7.3.2 Ртуть (II) азотнокислая 1–водная по ГОСТ 4520.

7.3.3 Стандартный образец состава раствора иона золота (ГСОРМ–14 3398-90 П) МСО 0347:2002 концентрации 0,1 мг/см^3 = 100 мг/дм^3.

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

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

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

7.3.7 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.8 Калий хлористый [6].

7.3.9 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.10 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная с зернистостью 2–3 мкм (ЛМ 3/2) [7] .

7.3.11 Бумага индикаторная универсальная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ. Реактив по 7.3.2 применяется при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора (СТА или др.), компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующих приборов.

Устанавливают следующий режим работы приборов:

- двух–электродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления ртути и золота (0,00 $\pm$ 0,05) В;

- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: 0,00 В;
- конечное напряжение развертки: +0,85 В;
- скорость линейного изменения потенциала 30 – 40 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 60 – 120 с (в зависимости от содержания элемента в пробе).

8.2 Подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают натрием двууглекислым (питьевая сода), а затем азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1:1) серной кислоте в течение 10 – 20 мин и прокаливают в муфельной печи или в комплексе пробоподготовки «Темос–Эспресс» при температуре 400 °С – 500 °С в течение 20 – 30 мин.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получают аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 2 мм при используемой чувствительности прибора и времени накопления).

8.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода ЗГЭ

Золотографитовый электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 – 5 мм. Перед работой электрод шлифуют на фильтре. При проведении измерений массовой концентрации ртути одновременно проводят электрохимическое нанесение пленки золота на торец графитового электрода непосредственно из анализируемого раствора (*“in situ”*). Для этого в 10 $см^3$ анализируемого раствора добавляют 0,20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) концентрации 100 $мг/дм^3$; опускают электроды – графитовый, хлорсеребрянный; задают значение потенциала 0,00 В и проводят электролиз в течении 60 с при перемешивании раствора. ЗГЭ хранят в сухом виде.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором хлорида калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

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

После выполнения измерений ХСЭ хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

Проверку работы индикаторного золотографитового электрода и электрода сравнения проводят в соответствии с разделами настоящей методики.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основной раствор, содержащий 100,0 мг/дм^3 ртути, готовят по одному из способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями ртути 1 мг/см^3 = 1000,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ртути концентрации 1000,0 мг/дм^3 и 2 – 3 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

б) Приготовление из соли ртути по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навеску (0,1708 $\pm$ 0,0002) г ртути (II) азотнокислой 1–водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Таким образом, получен раствор с содержанием 1000,0 мг/дм^3 ионов ртути. Для приготовления основного 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 2 – 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор ртути устойчив в течение 6 месяцев.

8.4.2 Аттестованные смеси растворов определяемых элементов готовят согласно РМГ 60 [8]

Аттестованные смеси серий АС–1, АС–2 и АС–3 с содержанием по 10,0; 1,0 и 0,50 мг/дм^3 ***ртути*** готовят соответствующими разбавления-

ми растворов в мерных колбах бидистиллированной водой согласно таблицы 2.

При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 – Приготовление аттестованных смесей ртути

Элемент	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 раствора (АС)	Срок хранений, дней
Ртуть	100,0 10,0 10,0	2,50 2,50 0,50	25,0 25,0 10,0	10,00 1,00 0,50	АС–1 АС–2 АС–3	30 15 5

8.4.3 Раствор хлорида калия молярной 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.

8.4.4 Азотную кислоту (марки х. ч.) перегоняют. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота концентрации 12,0 моль/дм^3.

8.4.5 Приготовление раствора фонового электролита (раствор азотной кислоты)

В стакан, подготовленный для проведения измерений, с помощью пипетки или дозатора вносят 10,0 см^3 бидистиллированной воды, 0,20 см^3 азотной кислоты молярной концентрации 12,0 моль/дм^3, 0,04 см^3 раствора ионов золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3;

Раствор фонового электролита готовят ежедневно непосредственно перед проведением анализа.

8.5 Подготовка проб

Для анализа берут две параллельные и одну холостую пробы.

8.5.1 Подготовка проб сахара для анализа при определении концентрации ртути включает в себя «мокрое» окисление.

«Мокрое» окисление проводится следующим образом:

навеску пробы массой 0,1 – 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 см^3, добавляют 0,5 см^3 бидистиллированной воды, навеску перемешивают до полного

растворения пробы, добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Стаканчик накрывают крышкой, в углубление крышки наливают бидистиллированную воду, затем стаканчик помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос–Экспресс» с температурой 80 °С – 100 °С на 20 – 30 мин. Воду в крышке меняют по мере нагревания через каждые 5 – 7 мин.

Увеличивают температуру нагревания до 120 °С – 130 °С и добавляют 1,6 $см^3$ раствора перекиси водорода концентрации 30 % в течении 90 - 120 мин (порциями по 0,4 $см^3$ через 25 – 30 мин). Воду в крышке меняют через каждые 5 – 7 мин.

Стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки, конус крышки ополаскивают бидистиллированной водой над стаканчиком (так, чтобы вода сливалась в стаканчик с пробой). Добавляют в стаканчик 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) массовой концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Доводят объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$.

Проба готова к проведению ИВ измерений.

8.5.2 Подготовку «холостой» пробы проводят аналогично 8.5.1 добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении ИВ измерений массовой концентрации ртути в анализируемой пробе сахара выполняют следующие операции:

– проверку электрохимической ячейки на чистоту;

– регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) ртути в растворе подготовленной пробы;

– регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) ртути в растворе с введенной добавкой АС ртути.

Величины аналитических сигналов (анодных пиков) ртути пропорциональны массовой концентрации ртути. Значение потенциала анодного пика ртути в выбранных условиях составляет (0,60 ± 0,05) В относительно ХСЭ.

Регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы рекомендованного объема ($V_{пр}$) и раствора подготовленной пробы с добавкой аттестованной смеси ртути выполняют при одних и тех же режимах работы прибора до получения не менее трех воспроизводимых вольтамперограмм.

ИВ измерения массовой концентрации ртути проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации, Паспортом на прибор или

- по приложению В (для анализатора СТА с программным обеспечением DOS),

- по приложению Г (для анализатора СТА с программным обеспечением Windows)

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС соответствующего элемента, получают значение I_2.

10.1.2 Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле:

$$X'_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot M_{пр}}, \text{ где} \qquad (1)$$

X'_i – содержание ртути в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ – концентрация аттестованной смеси ртути, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки аттестованной смеси ртути, см^3;

I_1 – величина аналитического сигнала ртути в анализируемой пробе, мкА;

I_2 – величина аналитического сигнала ртути в пробе с добавкой, мкА;

$M_{пр}$ – масса (навеска) пробы, взятой для анализа, г.

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб и «холостой» пробы, получают соответственно значения X'_1, X'_2 и $X_{хол}$.

10.1.4 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают реальное содержание ртути в пробе.

$$X_i = X'_i - X_{хол} \quad . \qquad (2)$$

Получают соответственно X_1 и X_2.

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Ртуть	От 0,005 до 0,5 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}44 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r \qquad (2)$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

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

по формуле, которая приведена в таблице 3.

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

10.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше Критической разности r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения

критической разности (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, 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.

10.3 Оформление результатов измерений

10.3.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) 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.

10.3.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, представляют в следующих видах:

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

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{Л}\right)$, г/кг, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \le \Delta$,

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

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

$$\Delta = 0{,}01.\delta \cdot \overline{X}, \qquad (4)$$

где δ - относительное значение показателя точности (характеристики погрешности) методики, приведенное в таблице 1.

Примечание 1. Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (5)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 11.3 и 11.4 настоящего документа.

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 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 [9].

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возглавляют 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 3, 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, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

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

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

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Ртуть	От 0,005 до 0,5 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

Приложение А

(обязательное)

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по РМГ 60[8]);
- 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

$$r_K = \left| X_1 - X_2 \right|. \qquad \text{(А.1)}$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad \text{(А.2)}$$

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 стандарта 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.

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 4,

$\overline{\overline{X}}$ – 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 Образцами для контроля являются рабочие пробы и пробы с известной введенной добавкой элемента.

А.4.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.3 Результат контрольной процедуры Кк 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 3.

$\overline{X}$ - 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.4.4 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_{Д} = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}^{/}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2} , \text{ где} \quad (А.7)$$

$\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 10.3.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы с отсутствием данного элемента или малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Компонент 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 Кк, 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

где значение δ приведено в таблице 1.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

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 СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия

[2] ТУ 25-1173.103–84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

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

[4] ТУ 6-09-1678–95 Фильтры обеззоленные. 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] РМГ 60-2003, МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[9] РМГ 76-2004, МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Приложение В
(обязательное)

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (программное обеспечение DOS)

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

В.1 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.

Из команды **ВЫБОР** загружают файл «**Hg**»

Трасса Hg

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="3">1 – Вкл. 2 – Вкл. 3 – Вкл.</td><td colspan="2"></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">Накопительная

Шаг – 4
Амплитуда – 0
Задержка 10
Задержка – 0
Заполнение – 0
Потенциал – 0,0
Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>+0,850</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,850</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель – 1· 10^{-10}
Производная – Выкл. Циклическая– Выкл.
Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="2">Сплайн–разметка Выкл.
Вычитание ФОНа Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Hg
Потенциал +0,600
Зона [+/– мВ] 70</td></tr>
</table>

Из команды **ВЫБОР** загружают команду **ФОН**.

В.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути

В стаканчик наливают 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду **«ФОН»** (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду **«ПУСК»** и снимают пять вольтамперограмм. Проводят их обработку (**«УСРЕДНЕНИЕ»**).

Проводят команду **«ВЫХОД»**. Переходят в команду **«ПРОБА»**.

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором 0,01 $см^3$ АС ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду **«ПРОБА»** (установите курсор на **«ПУСК/СТОП»**, щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку (**«УСРЕДНЕНИЕ»**) и переходят в команду **«ДОБАВКА»**.

Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$ и запускают команду **«ПУСК»**.

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

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,50

После обработки вольтамперных кривых добавки (**«УСРЕДНЕНИЕ»**) смотрят **«СОДЕРЖАНИЕ»**.

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями элемента составляет менее 30%, золотографитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

В.3 Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Пробы, подготовленные для измерения по 8.5 настоящей методики и «холостая» проба помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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. Не воспроизводимые вольтамперограммы исключают.

После измерения по пробе сигнала Hg выходят из меню действий по пробе и входят в меню «**ДОБАВКА**». Заполняют таблицу "**КОЛИЧЕСТВО**" в меню действий «**ДОБАВКА**».

Например:

Масса навески	0,10 [г]
Объем пробы	0,00 [$см^3$]
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Hg	0,02	0,50

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ртути с такими параметрами в каждую ячейку и запускают команду, нажав "**ПУСК**" в меню действий «**ДОБАВКА**».

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, сразу смотрят результаты анализа в таблице **СОДЕРЖАНИЕ**.

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов – анализ пробы на содержание ртути завершен. Окончательный результат смотрят в «**СОДЕРЖАНИЕ**» и заносят в «**АРХИВ**» (см. «Руководство пользователя» команда АРХИВ).

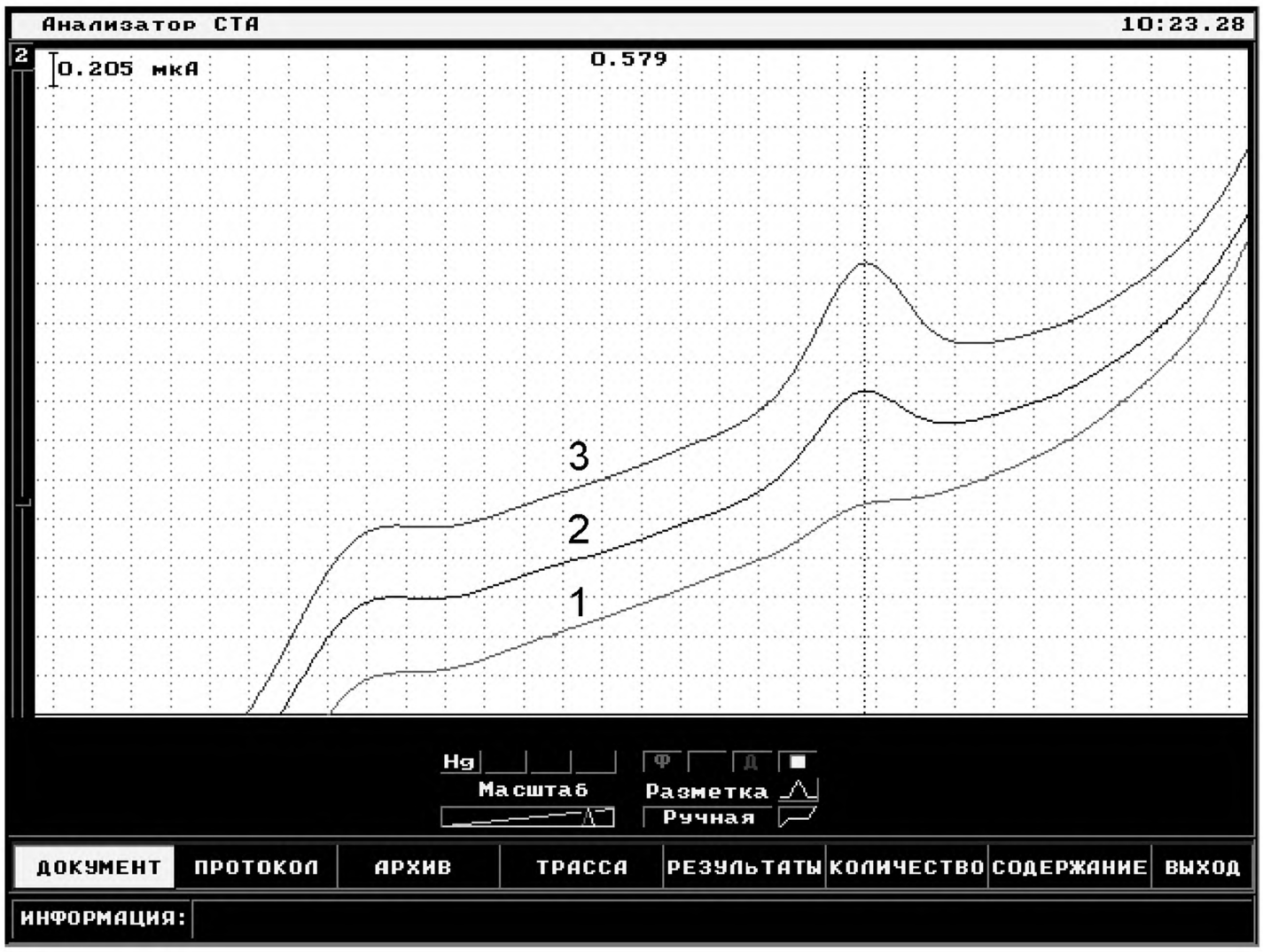


Рисунок 3. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

выполнение измерений массовой концентрации ртути с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

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

Г.1 Подготовка проб

Для анализа берут две параллельные и одну холостую пробы.

Подготовка проб ***сахара*** для анализа при определении концентрации ртути включает в себя «мокрое» окисление.

«Мокрое» окисление проводится следующим образом:

навеску пробы массой 0,1 – 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, навеску перемешивают до полного растворения пробы, добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Стаканчик накрывают крышкой, в углубление крышки наливают бидистиллированную воду, затем стаканчик помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос–Экспресс» с температурой 80 °С – 100 °С на 20 – 30 мин. Воду в крышке меняют по мере нагревания через каждые 5 – 7 мин.

Увеличивают температуру нагревания до 120 °С – 130 °С и добавляют 1,6 $см^3$ раствора перекиси водорода массовой концентрации 30 % в течении 90 - 120 мин (порциями по 0,4 $см^3$ через 25 – 30 мин). Воду в крышке меняют через каждые 5 – 7 мин.

Стаканчик снимают с плитки или вынимают из комплекса пробоподготовки, конус крышки ополаскивают бидистиллированной водой над стаканчиком (так, чтобы вода сливалась в стаканчик с пробой). Добавляют в стаканчик 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) массовой концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Доводят объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$.

Проба готова к проведению ИВ измерений.

Подготовку «холостой» пробы проводят добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

Г.2 Выполнение измерений массовой концентрации ртути

При выполнении ИВ измерений для определения массовых концентраций ртути выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры измерений ;
- проводят проверку электрохимической ячейки (электроды, раствор фонового электролита) на чистоту,

- проводят проверку правильности работы индикаторных (рабочих) электродов методом «введено-найдено» по контрольной пробе;

- проводят измерения при анализе пробы на содержание ртути (регистрацию аналитического сигнала элемента в растворе фонового электролита; регистрацию аналитического сигнала элемента в подготовленной пробы; проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС элемента).

Величина аналитического сигнала (пика) элемента пропорциональна массовой концентрации элемента.

Состав электрохимической ячейки:

❖ Электроды:

индикаторный электрод – золотографитовый на основе графита (пропитанного смесью парафина и полиэтилена), нанесение пленки золота на торец графитового электрода происходит непосредственно из анализируемого раствора *(«in situ»)*;

электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

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

Г.2.1. Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

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

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

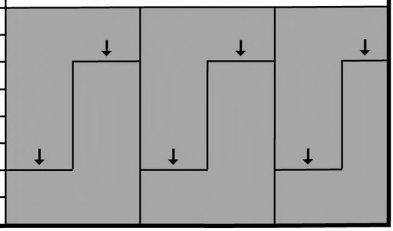
Трасса

Комплекс СТА.Ink Методика

Наименование [**Определение ртути**]

	Трасса	Развертка	Режим		Элемент		Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФ О	Газ	Ме-шалка
	Подготовка раствора	0	0,000		–		
	Обработка раствора	0	0,000		–		
Y	**Обработка элек-трода**	20	0,000	0,000	–		Y
Y	**Очистка электрода**	20	0,850		–		Y
Y	**Накопление**	60	0,000		–		Y
Y	**Успокоение**	5	0,000				
Y	**Развертка**	90мВ/с	0,850				

Развертка

Трасса	**Развертка**		Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]		[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03**	мА			
Шаг развертки	**4**	мВ			
Задержка 1	**10**	%			
Задержка 2					
Начало импульса					
Окончание импульса					
Амплитуда					
Накопление	**100**	**раз**			

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль

	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ
1	**Hg**	**0,600**	**50**
2		**0,000**	**0,000**

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**

	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %	Характеристика погрешности, σ, %
1	**Hg**	**34**	**35**

Сохраняют методику: в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления  ***(например ««Определение ртути в сахаре»).***

Измерение фона В стаканчики наливают по 10,0 см^3 бидистиллированной воды, добавляют по 0,20 см^3 концентрированной азотной кислоты и по 0,04 см^3 раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА, опускают электроды и 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 ртути высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

Измерение контрольной пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»)

В стаканчики с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 см^3 АС ртути концентрации 0,50 мг/дм^3. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 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»).

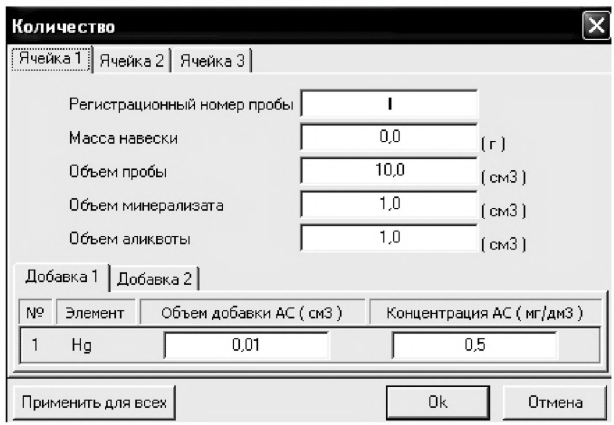
Измерение контрольной пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 мг/дм^3. Запускают команду **« Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Расчет массовой концентрации ртути в контрольной пробе

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



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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку графитовых электродов следует повторить еще раз.

Г.2.2. Измерения при анализе реальной пробы сахара на содержание ртути

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу Г.1 «Подготовка пробы» помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС ртути в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 мг/дм^3.).

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

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента. В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: объем пробы и концентрацию добавки.

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

В таблице представлены значения массовых концентраций ртути для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в архиве.** (См. «Руководство пользователя», раз-

дел 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).

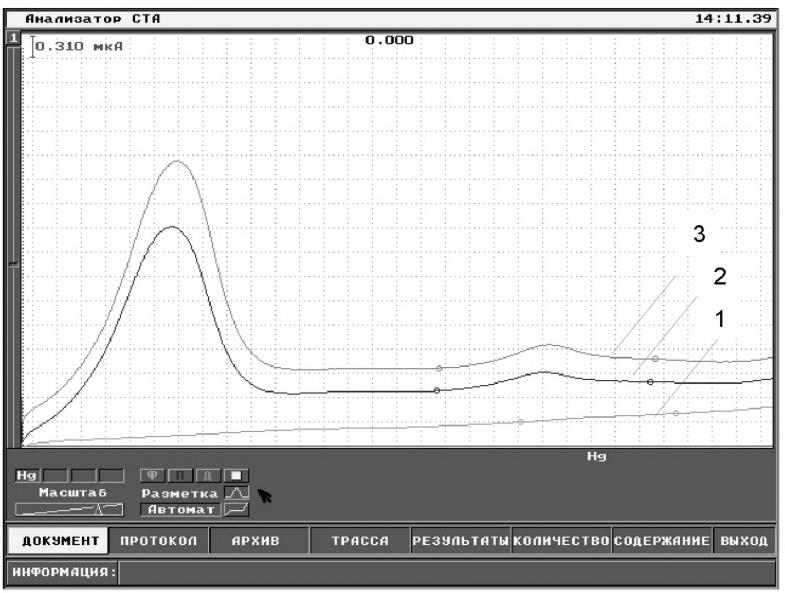


Рисунок 4. Вольтамперограмма ртути в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и в пробе с добавкой АС ртути (3)

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. – с.н.с., к.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, директор ООО «ЮМХ»;

Пикула Н.П. – к.х.н., доцент каф.ФАХ ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

© ООО «ЮМХ»

(3822) 563–860, 563–572,

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru