Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистрационный код ФР.1.31.2004.01076)

МУ 08-47/146

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Посуда и посудо-хозяйственные товары.

Инверсионно-вольтамперометрический метод анализа вытяжек на содержание цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка

взамен ***МУ 08-47/085***

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/146

(взамен № 08-47/085)

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/146 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ПОСУДА И ПОСУДО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ТОВАРЫ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ВЫТЯЖЕК НА СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ И МЫШЬЯКА

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3 или мг/дм^2	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель правильности (границы, в которых находится систематическая погрешность методики), δ_c, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Цинк	от 0,002 до 2,0 включ.	14	18	16	40
Кадмий	от 0,0001 до 1,0 включ.				
Свинец	от 0,0001 до 10,0 включ.				
Медь	от 0,001 до 2,0 включ.				
Мышьяк	от 0,01 до 0,1 включ.				

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых содержаний, мг/дм^3 или мг/дм^2	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Цинк	от 0,002 до 2,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{X}$	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	от 0,0001 до 1,0 включ.		
Свинец	от 0,0001 до 10,0 включ.		
Медь	от 0,001 до 2,0 включ.		
Мышьяк	от 0,01 до 0,1 включ.		
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента $\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях			

3 Дата выдачи свидетельства 21 января 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
"21" января 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
"____" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
"16" 02 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
"25" 02 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
"21" января 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"___" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 21 " января 2004 г.

МУ 08-47/146

взамен ***МУ 08-47/085***

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ПОСУДА И ПОСУДО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ТОВАРЫ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ВЫТЯЖЕК НА СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ И МЫШЬЯКА

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"21" января 2004 г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящий документ (МУ 08-47/146) устанавливает методику анализа проб вытяжек из образцов посуды керамической, стеклянной, стеклокерамической, стальной, эмалированной, из листового алюминия, из стали, чугунной, из пластмасс и пленочных материалов, а также изделий из различных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и лекарственными препаратами.

Методика устанавливает порядок определения массовой концентрации вредных для здоровья мигрирующих элементов (мышьяка, кадмия, свинца, цинка и меди) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Объекты анализа вытяжек - посуда и изделия, а также области их применения приведены в таблицах 1 и 2.

Методика является дополнением к существующим нормативным документам (НД), представленных в таблице 1 (столбец 1) в части предлагаемого метода измерения массовых концентраций и расширения числа определяемых элементов.

Методика позволяет определять концентрации мигрирующих вредных элементов (кадмия, свинца, мышьяка, цинка и меди) значительно ниже допустимых количеств миграции (ДКМ) или допустимых пределов выделения (ДПВ), регламентирующих НД, приведенных в таблице 2.

Диапазоны содержаний (массовых концентраций) определяемых элементов указаны в таблице 3. Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых концентраций, допускается взятие меньшей аликвоты подготовленной пробы для внесения в ячейку при проведении ИВ-измерений.

1.2. Подготовка проб посуды и посудо-хозяйственных товаров проводится в соответствии с НД, приведенными в таблице 1 и в разделе 2 настоящей методики. Основные этапы и условия подготовки проб и вытяжек представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 - Подготовка образцов посуды и изделий из различных материалов и проб вытяжек из них

НД, регламентирующий пробоподготовку и метод измерений	Объект анализа	Область применения образцов посуды и изделий	Предварительная подготовка образцов	Испытания до подготовки вытяжек	Испытуемый раствор (вытяжка)	Условия подготовки вытяжек	Единицы выражения результата
ГОСТ Р 50185-92 (ИСО 6486/1-81); ГОСТ 25185-93 (ИСО 6486-1-81)	Посуда керамическая	Посуда из фарфора, мягкого фарфора, полуфарфора и фаянса как глазурованная, так и неглазурованная, имеющая контакт с пищей	Моют при температуре 40 ^{0}С некислотным моющим средством, ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой. Сушат в сушильном шкафу или протирают новой фильтровальной бумагой	Для полых изделий: Заполняемый объект измеряют с точностью ± 2% водой (заполнение до уровня, отстоящего на 5 мм от края). Для плоских изделий: относительную поверхность (дм^2) определяют по очерченному контуру по краю перевернутого изделия.	Уксуснокислая вытяжка - экстракционный раствор с поверхности посуды (объемная доля 4%)	Экстрагирование свежеприготовленным 4 %-ным (по объему) раствором уксусной кислоты при (22 ± 2) ^{0}С в течение (1440 ± 10) мин без воздействия света (накрывают светонепроницаемым материалом). Заполнение до уровня, отстоящего на 5 мм от края (точки перелива).	большая и малая полая посуда - мг/дм^3; плоская посуда - мг/дм^2
ИСО 8391/1-84	Посуда керамическая	Посуда фарфоровая, фаянсовая, предназначенная для приготовления пищи с помощью нагревания	Моют при температуре 40 ^{0}С раствором, содержащим некислотный детергент. Споласкивают в водопроводной и в дистиллированной воде. Высушивают в сушильном шкафу или протирают новой фильтровальной бумагой.	Определяют полезный объем образца.	Уксуснокислая вытяжка - экстракционный раствор с поверхности посуды (объемная доля 4%)	Экстрагирование свежеприготовленным горячим 4 %-ным (по объему) раствором уксусной кислоты при медленном кипении в течение 2 ч под крышкой. Заполнение на 2/3 полезного объема с подливанием (при необходимости).	мг/дм^3
ИСО 7086/1-82	Посуда стеклянная и стеклокерамическая	Посуда из керамики, стекла, эмали, стеклокерамики в контакте с пищей (включая напитки) для приготовления сервирования и хранения пищи	Моют раствором некислого дезинфицирующего вещества с температурой 40 ^{0}С, ополаскивают проточной и дистиллированной водой. Протирают и сушат в сушильном шкафу или фильтровальной бумагой. Не заполняемые изделия покрывают воском или парафином всю поверхность, кроме испытуемой - без сушки в сушильном шкафу	Для полых изделий: объем заполнения водой измеряют с точностью ± 2% до уровня, отстоящего на 5 мм от точки перелива через край Для плоских изделий: относительную площадь поверхности (дм^2) определяют по очерченному контуру края перевернутого изделия. Площадь изделий круглой формы рассчитывают по диаметру образца.	Уксуснокислая вытяжка - экстракционный раствор с поверхности посуды (объемная доля 4%)	Экстрагирование свежеприготовленным 4 %-ным (по объему) раствором уксусной кислоты в течение 24 ч при 22 ^{0}С в отсутствии света (под крышкой в темном месте). Для полых изделий объем равен объему заполнения. Для незаполняемых образцов - раствор должен полностью закрывать образец.	большая и малая полая посуда - мг/дм^3; плоская посуда - мг/дм^2

НД, регламентирующий пробоподготовку и метод измерений	Объект анализа	Область применения образцов посуды и изделий	Предварительная подготовка образцов	Испытания до подготовки вытяжек	Испытуемый раствор (вытяжка)	Условия подготовки вытяжек	Единицы выражения результата
ГОСТ 24295-80	Посуда хозяйственная стальная эмалированная	посуда, предназначенная для приготовления пищи с помощью нагревания	Моют горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой	Измеряют вместимость образца	Уксуснокислая вытяжка - продукт взаимодействия модельного раствора с силикатным эмалевым покрытием посуды (массовая доля - 4%)	Экстрагирование при кипячении со свежеприготовленным 4 %-ным (по массе) раствором уксусной кислоты в течение 30 мин под крышкой (если крышка в изделии не предусмотрена, то не накрывают). Объем наливаемой жидкости должен составлять 2/3 объема изделия	мг/дм^3
		посуда, предназначенная для сервирования и хранения пищи				Экстрагирование горячим 4 %-ным (по массе) раствором уксусной кислоты в течение 2 ч при комн. температуре. Объем наливаемой жидкости должен сост. 2/3 объема изд.	мг/дм^3
ГОСТ 27002-86	Посуда из коррозионной стали	Посуда для тепловой обработки продуктов; для сервировки стола и приготовления холодных блюд; для вспомогательных целей	-	-	Уксуснокислая вытяжка (4 %-ный раствор)	По МУ Минздрава	
ГОСТ 24303-80	Посуда чугунная эмалированная	Посуда для варки, тушения, жаренья и приготовления холодных блюд	-	-	Уксуснокислая вытяжка (4 %-ный раствор по массе)	По МУ № 1856-78 ГСЭН	
ГОСТ 17151-81	Посуда хозяйственная из листового алюминия	Посуда для приготовления горячих и холодных блюд	-	-	Уксуснокислая вытяжка (4 %-ный раствор)	По МУ Минздрава	
ГОСТ 24308-80; ГОСТ 24320-80	Посуда из мельхиора, нейзильбера, латуни	Посуда для варки, тушения, жаренья и приг-ния холодных блюд быт. назначения или для предприятий общественного питания			Уксуснокислая вытяжка (4 %-ный раствор)	По СанПиН 42-123-4240-86	

НД, регламентирующий пробоподготовку и метод измерений	Объект анализа	Область применения образцов посуды и изделий	Предварительная подготовка образцов	Испытания до подготовки вытяжек	Испытуемый раствор (вытяжка)	Условия подготовки вытяжек	Единицы выражения результата
ГОСТ 24320-80 ГОСТ Р 51016-97 ГОСТ Р 51015-97	Приборы столовые и ножи	Для бытового назначения и предприятий общественного питания	-	-	Уксуснокислая вытяжка (4 %-ный раствор)	По СанПиН 42-123-4240-86	
МУК 2.3.3.052-96	Изделия из полистирола и полимеров стирола	изделия, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами	Моют теплой водопроводной водой кусочком марли или ваты. Ополаскивают дистиллированной водой. Высушивают на воздухе при комнатной температуре	Определяют площадь поверхности образца геометрически. Для пластин с двух сторон. Соотношение площади поверхности к объему модельного раствора должно быть 2:1. Для готовых образцов заливается только внутренняя поверхность доверху и закрывается крышкой	Модельные растворы молочной, лимонной и уксусной кислот в зависимости от продукта (табл. 1 МУК)	Обработка (экстракция) модельным раствором в течение от 10 мин до 10 сут в зависимости от времени контакта с пищей (табл.2 МУК) при температуре от 20 до 80 ^{0}С (табл. 3 МУК)	мг/дм^3

Т а б л и ц а 2 - Допустимые количества миграции (ДКМ) и допустимые пределы выделения (ДПВ) элементов, выделяющихся из посуды и изделий и материалов, контактирующих с пищевыми продуктами

НД, регламентирующие ДКМ и ДПВ	Объект анализа (посуда или изделия)	Изделия	Единицы измерения	ДКМ и ДПВ элементов:				
				Cd	***Pb***	***As***	***Zn***	***Cu***
СанПиН 42-123-4240-86; ГОСТ Р 50186-92 (ИСО 6486/2-81); ИСО 7086/2-82; ГОСТ 28390-89; ГОСТ 28391-89 РСТ РСФСР 604-91	Керамическая, стеклянная, стеклокерамическая	малые и средние полые	мг/дм^3	0,5	5,0	0,05	1,0	1,0
		большие полые	мг/дм^3	0,25	2,5	0,05	1,0	1,0
		плоские	мг/дм^2	0,17	1,7	0,05	1,0	1,0
ИСО 8391/2-86	Керамическая	для горячего приготовления	мг/дм^3	0,5	5,0	-	-	-
ГОСТ 27002-86	Из коррозионно-стойкой стали	для приготовления и хранения пищи и сервировки стола	мг/дм^3	-	не должны обнаруж	-	не должны обнаруж	не должны обнаруж
ГОСТ 24788-81	Хозяйственная стальная эмалированная	для тепловой обработки пищевых продуктов, для приготовления блюд и сервировки стола; для хранения и переноски продуктов	мг/дм^3	-	не должны обнаруж	не должны обнаруж	не должны обнаруж	не должны обнаруж
ГОСТ 17151-81	Хозяйственная из листового алюминия	цельноштампованная и сборная посуда для нужд народного хозяйства	мг/дм^3	-	-	-	-	-
ГОСТ 24303-80	Хозяйственная чугунная эмалированная	для приготовления пищи	мг/дм^3	-	не должны обнаруж	не должны обнаруж	не должны обнаруж	не должны обнаруж
ГОСТ 24308-80	Из мельхиора, нейзильбера, латуни с хромовым или никелевым покрытием	цельноштампованная и сборная посуда бытового назначения или для предприятий общественного питания	мг/дм^3	-	-	-	-	-
ГОСТ 24320-80	Из мельхиора, нейзильбера с серебряным или золотым покрытием	цельноштампованная и сборная посуда бытового назначения или для предприятий общественного питания	мг/дм^3	-	0,03	-	1,0	1,0
ГОСТ Р 50962-96; СанПиН 42-123-4240-86	Из пластмасс и пленочных полимерных материалов: а) полимерные материалы на основе эпоксидных смол; лаки и эмали на эпоксифенольной основе для консервной промышленности	культурно-бытового и хозяйственного назначения	мг/дм^3	0,001	не доп. (<0,25)	0,05	не доп. (<0,01)	1,0
	б) фторопласты		мг/дм^3	0,001	0,01	0,05	1,0	1,0
ГОСТ Р 51016-97; ГОСТ Р 51015-97; СанПиН 42-123-4240-86	Из углеродистой стали и алюминиевых сплавов	приборы столовые (ножи, вилки, ложки)	мг/дм^3	0,001	0,03	0,05	1,0	1,0
ГОСТ 25749-83; СанПиН 42-123-4240-86	Из металла	крышки для укупоривания банок и стерилизации	мг/дм^3	0,001	не доп. (<0,25)	0,05	не доп. (<0,01)	1,0

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

2.1 Нормативные документа, регламентирующие метод измерений и область применения

ГОСТ Р 50185-92 (ИСО 6486/1-81) Посуда керамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Метод испытания

ИСО 8391/1-84 Керамическая посуда в соприкосновении с продуктами - Выделение свинца и кадмия - Часть 1. Метод испытаний

ИСО 7086/1-82 Посуда стеклянная и стеклокерамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Часть 1. Метод испытания

ГОСТ 24295-80 Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Методы анализа вытяжек

МУК 2.3.3.052-96 Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола. Методические указания

ГОСТ 24970-88 Посуда фарфоровая и фаянсовая. Метод определения кислотостойкости

ГОСТ 4.69-81 Посуда фарфоровая и фаянсовая. Номенклатура показателей

ГОСТ 28391-89 Изделия фаянсовые. Технические условия

ГОСТ 28390-89 Изделия фарфоровые. Технические условия

Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 880-71

ГОСТ 25185-93 (ИСО 6486-1-81) Посуда керамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Метод испытания

ГОСТ 30407-96 (ИСО 7086-1-82, ИСО 7086-2-82) Посуда и декоративные изделия из стекла. Общие технические условия

2.2 Нормативные документы, регламентирующие ДКМ и ДПВ

СанПиН 42-123-4240-86 Санитарные нормы. Допустимые количества миграций (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и методы их определения

ГОСТ Р 50186-92 (ИСО 6486/2-81) Посуда керамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Допустимые пределы

ИСО 7086/2-82 Посуда стеклянная и стеклокерамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Часть 2. Допустимые пределы

ГОСТ 28390-89 Изделия фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 28391-89 Изделия фаянсовые. Технические условия

РСТ РСФСР 604-91 Изделия керамические народных художественных промыслов и гончарные. Общие технические условия

ИСО 8391/2-86 Предметы из керамики для горячего приготовления пищи, контактирующие с продуктами питания. Выделение свинца и кадмия. Часть 2. Допустимые пределы

ГОСТ 27002-86 Посуда из коррозионно-стойкой стали. Общие технические условия

ГОСТ 24788-81 Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия

ГОСТ 17151-81 Посуда хозяйственная из листового алюминия. Общие технические условия

ГОСТ 24303-80 Посуда хозяйственная чугунная эмалированная. Общие технические условия

ГОСТ 24308-80 Посуда из мельхиора, нейзильбера, латуни с хромовым или никелированным покрытием. Общие технические условия

ГОСТ 24320-80 Посуда и приборы столовые из мельхиора, нейзильбера с серебряным или золотым покрытием. Общие технические условия

ГОСТ 50962-96 Посуда и изделия хозяйственного назначения из пластмасс. Общие технические условия

ГОСТ Р 51016-97 Приборы столовые из углеродистой стали и алюминиевых сплавов. Общие технические условия

ГОСТ Р 51015-97 Ножи хозяйственные и специальные. Общие технические условия

2.3 Другие нормативные документы

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 Р 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

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 И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

3.1 Сущность методики заключается в измерении массовых концентраций мышьяка, цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии в растворе уксуснокислых вытяжек из проб анализируемых объектов.

3.2 Предварительная подготовка образцов посуды и проб уксуснокислых вытяжек из них проводится в соответствии с НД на данный вид посуды или изделия и по таблице 1.

3.3 Метод ИВ-измерений основан на способности элементов, осажденных на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента зависит прямо пропорционально от концентрации определяемого элемента. Процесс элек-

троосаждения на индикаторном электроде проходит при заданном отрицательном потенциале и в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрацию аналитических сигналов на вольтамперограмме (ВА кривой) проводят при линейно меняющемся потенциале при заданной чувствительности прибора.

3.4 Массовые концентрации элементов в пробе определяют по методу добавок аттестованных смесей (АС) элементов.

3.5 При отсутствии аналитического сигнала определяемого элемента в подготовленной пробе в анализируемый раствор рекомендуется внести добавку, соответствующую 0,1 - 0,5 ДКМ или ДПВ элемента в пробе посуды и посудо-хозяйственных товаров. Значения ДКМ и ДПВ приведены в таблице 2 для различной посуды и изделий из различных материалов.

Общая схема анализа проб методом вольтамперометрии представлена на рисунке 1.

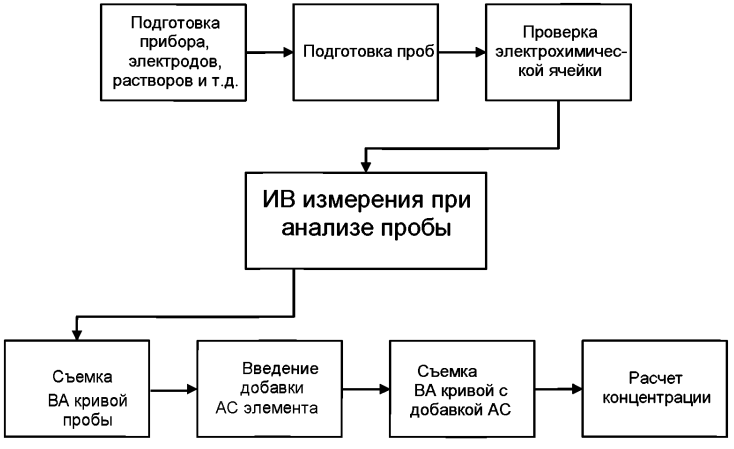


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка в пробах уксуснокислых вытяжек из посуды и изделий методом ИВ обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых содержаний, X, мг/дм^3 или мг/дм^2	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель правильности (границы, в котором находится систематическая погрешность методики), δ_c, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Цинк	от 0,002 до 2,0 включ.	14	18	16	40
Кадмий	от 0,0001 до 1,0 включ.				
Свинец	от 0,0001 до 10,0 включ.				
Медь	от 0,001 до 2,0 включ.				
Мышьяк	от 0,01 до 0,1 включ.				

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

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3 Аналитические лаборатории должны быть оснащены вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

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

5.5 Металлическую ртуть (не более 1,0 см^3) хранят под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

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

5.7 Отработанные растворы, содержащие соединения мышьяка, цинка, кадмия, свинца и меди сливают в специальные сборники для дальнейшей дезактивации.

5.2 Требования к квалификации операторов

Измерения проводит химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и предварительная подготовка образцов

Образцы для испытаний отбирают по размеру, форме, цвету, отделке и очищают согласно НД на данный материал посуды или изделий.

Затем образцы моют раствором моющего средства, ополаскивают бидистиллированной водой. Дают воде стечь, сушат изделия в сушильном шкафу или с помощью фильтровальной бумаги. После этого готовят уксуснокислые вытяжки из образцов посуды согласно НД. Основные этапы отбора образцов и подготовки проб уксуснокислых вытяжек приведены в таблице 1 и в разделе 11.1.

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

При выполнении измерений и проведении количественного химического анализа используют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

7.1.1 Полярограф (РА-2, ПУ-1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [1] ;

- или вольтамперометрические анализаторы типа СТА [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (их использование приведено в приложениях В и Г настоящего документа и в Инструкции №1).

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка (или датчик), содержит следующие элементы:

– Электроды:

– индикаторные электроды:

1) ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 20 мкм и рабочей поверхностью 0,2 $см^2$;
2) золотографитовый на основе графитового;

– электрод сравнения - хлорсеребряный (хсэ) в одно-молярном растворе хлористого калия с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 -25 $см^3$;

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250 $\pm$ 1) атм. по ГОСТ 8625.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 мкл или 2,0 мкл.

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.8 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 ± 10 °С (изготовитель ООО "ИТМ" г.Томск).

7.1.9. Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [3].

7.1.10 Щипцы тигельные [4] .

7.1.11 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435 .

7.1.12 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная [5].

7.1.13 Бумага масштабно-координатная.

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 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0; 500,0 $см^3$ и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0; 100,0; 500,0 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Стаканчики из кварцевого стекла марки КУ-1, КУ-2, КУВИ и т.д. объемом 15 - 25 $см^3$ наружного диаметра (27 ± 1) мм с толщиной стенок (1,0 - 1,2) мм.

7.2.4 Колба Кн-2-250-34ТХС; Кн-2-250-50ТХС; Кн-1-250-29/32ТХС по ГОСТ 25336.

7.2.5 Сборник для слива.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка, цинка, кадмия, свинца, меди, золота с погрешностью не более 1,0 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $г/дм^3$. Например:

ГСО 3397-86 или ГСО 7264-96 - раствор мышьяка (+3) концентрации 100,0 $мг/дм^3$ или др.;

ГСО 6084-91, или ГСО 7227-96, или ГСО 7256-96 - раствор цинка концентрации 1000 $мг/дм^3$ или др.;

ГСО 5222-90, или ГСО 6690-93, или ГСО 7232-96 - раствор кадмия концентрации 1000 $мг/дм^3$ или др.;

ГСО 7252-96, или ГСО 6077-91, или ГСО 7233-96 - раствор свинца концентрации 1000 $мг/дм^3$ или др.;

ГСО 6073-91, или ГСО 7226-96, или ГСО 7255-96 - раствор меди концентрации 1000 $мг/дм^3$ или др.;

ГСО 3398-90П - раствор золота (+3) концентрации 100,0 $мг/дм^3$.

7.3.2 Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

7.3.3 Цинк сернокислый семи-водный по ГОСТ 4174.

7.3.4 Кадмий сернокислый 8/3-водный по ГОСТ 4456.

7.3.5 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.6 Медь (+2) сернокислая пяти-водная по ГОСТ 4165.

7.3.7 Ртуть металлическая по ГОСТ 4858.

7.3.8 Ледяная уксусная кислота по ГОСТ 61 х. ч.

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

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

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

7.3.12 Натрия гидроокись (стандарт-титр) [6] или по ГОСТ 4228.

7.3.13 Калий хлористый [7].

7.3.14 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.15 Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) [8] или ГОСТ 10652 х. ч.

7.3.16 Вода бидистиллированная [9] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5см^3 концентрированной серной кислоты и 3,0 см^3 3%-ного раствора $KMnO_4$ на 1,0 дм^3 воды).

7.3.17 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч. или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,03%.

7.3.18 Бумага индикаторная универсальная [10] или ПНД-50-975-84.

7.3.19 Фильтры беззольные любой марки [11].

Все реактивы должны быть квалификации ОС.Ч. или Х.Ч. Реактивы по 7.3.2 - 7.3.6 применяют при отсутствии стандартных образцов.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

8.1 При выполнении анализов соблюдают следующие внешние условия:

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

8.2 Конкретные условия регистрации аналитических сигналов определяемых элементов приведены в разделах 9,10 настоящей методики.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрического анализатора (СТА, ТА-1 и др.), самописца и цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1 Устанавливают следующий режим работы прибора :

- двух-электродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;

Режим работы прибора	***Элементы***	
	Zn, Cd, Pb, Cu	***As***
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 1,4	минус 1,0
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 1,2	минус 0,6
- конечное напряжение развертки, В:	0,05	0,6
- потенциал очистки (растворения) электрода, В:	0,05	0,6
- время очистки, с:	20 - 30	20 - 30
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с:	40 - 50	30 - 40
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм):	(1 - 10) 10^{-8} (в зависимости от содержания элементов в анализируемой пробе)	
- время электролиза, с	60 - 300 (в зависимости от диапазона определяемых концентраций)	

9.1.2 Проверку работы прибора проводят согласно инструкции к прибору.

9.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

9.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором питьевой соды ($NaHCO_3$), затем азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Затем, в каждый стаканчик добавляют по 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 °С - 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчика, их прокаливают при температуре 500 °С – 600 °С в течении 10 – 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс» (при закрытой крышке). После проведения анализа кварцевые стаканчики промывают питьевой содой и прокаливают в муфеле при температуре 250°С – 300 °С в течение 30 – 60 мин. Чистые кварцевые стаканчики хранят в закрытом контейнере (эксикаторе и т.д.).

9.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 11.3.1. Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элементов в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм (0,025 мкА, 25 нА) при максимальном времени накопления, используемом при измерении).

9.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод (ГЭ) изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм (поставляется потребителю в готовом виде).

9.3.1.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на шкурке по 7.1.12 и на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (около 10,0 см^3) помещают в электролитическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают подачу инертного газа и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при минус 1,0 В) и анодную (при 1,2 В) поляризацию электрода попеременно через 1– 2 с в течение 60 – 300 с.

9.3.1.2 Для нанесения пленки золота на графитовый электрод проводят следующие операции: стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлорида золота (около 10,0 см^3) концентрации 100,0 мг/дм^3. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят электронакопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 300 с (при перемешивании раствора потоком газа). Бюкс с раствором хлорида золота убирают, электрод вытаскивают. Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

9.3.1.3 После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не шлифуют, а ополаскивают только бидистиллированной водой и проводят катодную и анодную поляризацию, как указано в 9.3.1.1.

9.3.2 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 - 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 см^2 (поставляется потребителю в готовом виде). Для подготовки электрода к работе необходимо нанести на поверхность серебра пленку ртути толщиной 8 - 10 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2 – 3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее необходимо удалить стряхиванием в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой. Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

9.3.3 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения при первом заполнении заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 48 ч для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основными растворами мышьяка, цинка, кадмия, свинца и меди являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов мышьяка, цинка, кадмия, свинца и меди с аттестованным значением концентрации 100,0 мг/дм^3. При наличии ГСО с содержанием определяемых элементов 1000 мг/дм^3 основной раствор с содержанием 100,0 мг/дм^3 готовят путем разбавления соответствующего ГСО по инструкции.

9.4.2 При отсутствии ГСО растворов ионов определяемых элементов при проведении серийных анализов проб основные растворы определяемых элементов готовят из веществ, отвечающих требованиям, предъявляемым к исходному веществу (ГОСТ 4212). Приготовление растворов проводят согласно таблице 4. Навеску исходного вещества берут с точностью до 0,0002 г; воду - бидистиллированную.

Таблица 4 - Приготовление исходных растворов элементов по ГОСТ 4212

Ион элемента	Применяемые исходные вещества	Приготовление основного раствора	Содержание в 1,0 $дм^3$ иона, элемента, мг
Мышьяк (3+)	As_2O_3	0,1320 г растворяют в 15,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрации 2,0 моль/$дм^3$, нейтрализуют раствором соляной кислоты концентрации 2,0 моль/$дм^3$ и доводят объем раствора до 1,0 $дм^3$	100,0 ± 0,2
Цинк (2+)	$ZnSO_4 x\ 7H_2O$	4,398 г растворяют в воде, содержащей 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1,0 $дм^3$	1000 ± 3
Медь (2+)	$CuSO_4 .5H_2O$	3,929 г растворяют в воде, содержащей 1,0 $см^3$ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1,0 $дм^3$	1000 ± 3
Кадмий (2+)	$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$	2,2810 г растворяют в воде, содержащей 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1,0 $дм^3$	1000 ± 3
Свинец (2+)	$Pb(NO_3)_2$ высушивают до постоянной массы при 100 ^0C	1,6000 г растворяют в воде, содержащей 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1,0 $дм^3$	1000 ± 3

9.4.3 Основные растворы определяемых элементов концентрации 100,0 мг/$дм^3$ готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в мерных колбах с добавлением соответствующей кислоты и доведением объема до метки бидистиллированной водой согласно таблице 5.

Таблица 5 - Приготовление основных растворов концентрации 100,0 мг/$дм^3$

Элемент	Концентрация исходного раствора, мг/$дм^3$	Отбираемый объем, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленного раствора, мг/$дм^3$	Количество кислоты для подкисления растворов
Zn	1000,0	5,00	50,0	100,0	0,05 $см^3$ конц. H_2SO_4
Cu	1000,0	5,00	50,0	100,0	1,0 $см^3$ конц. H_2SO_4
Cd	1000,0	5,00	50,0	100,0	0,05 $см^3$ конц. H_2SO_4
Pb	1000,0	5,00	50,0	100,0	0,05 $см^3$ перегнанной HNO_3

9.4.4 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2 с содержанием ионов каждого элемента по 10,0; 5,0; 1,0 мг/дм^3 готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в мерных колбах бидистиллированной водой, согласно таблицы 6 для каждого элемента отдельно.

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

Таблица 6 - Приготовление аттестованных смесей (АС) цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка

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 элемента
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, АС-2 - устойчивы в течение 60 дней;

АС-3 - в течение 14 дней.

9.4.5 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота с концентрацией 100,0 мг/дм^3. Рекомендуется рабочий раствор золота хранить в бюксах с притертыми крышками для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

9.4.6 Рабочий раствор серной кислоты концентрации примерно 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты. Для этого в колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.7 Раствор натрия гидроокиси концентрации 2,0 моль/дм^3

Навеску (8,0 ± 0,1) г натрия гидроокиси помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной воды.

9.4.8 Рабочий раствор 4%-ной уксусной кислоты (по объему)

Рабочий раствор 4%-ной уксусной кислоты готовят разбавлением ледяной уксусной кислоты. Для этого в колбу или мерный цилиндр на 1000,0 см^3 вносят 40,0 см^3 ледяной уксусной кислоты (d=1,05 г/см^3) и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.4.9 Рабочий раствор 0,5 %-ной уксусной кислоты

Рабочий раствор 0,5 %-ной уксусной кислоты готовят разбавлением ледяной уксусной кислоты. Для этого в колбу на 1000,0 см^3 вносят 5,0 см^3 ледяной уксусной кислоты (d=1,05 г/см^3) и доводят до метки бидистиллированной водой.

Для испытаний используют свежеприготовленный раствор, который хранят не более 24 ч.

9.4.10 Рабочий раствор трилона Б с концентрацией 0,1 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов

а) Переносят содержимое фиксанала 0,1 моль-эквивалент (массой 18,6 г) в мерную колбу вместимостью 500,0 см^3, добавляют 250,0 - 300,0 см^3 теплой бидистиллированной воды, после растворения охлаждают и доводят до метки бидистиллированной водой;

б) Навеску (9,30 ± 0,01) г трилона Б помещают в колбу вместимостью 250,0 см^3, растворяют в теплой бидистиллированной воде, охлаждают и доводят объем колбы до метки бидистиллированной водой.

9.4.11 Рабочий раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3

Рабочий раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3 готовят разбавлением концентрированной соляной кислоты. Для этого в колбу на 100,0 см^3 внести 18,5 см^3 концентрированной соляной кислоты и довести до метки бидистиллированной водой.

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

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

9.4.13 Азотную кислоту (марки Х.Ч) рекомендуется перегонять. Перегнанная при температуре 120 ^{0}С азотная кислота должна быть концентрации не менее 9,0 моль/дм^3.

10 ОТБОР И ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Образцы для испытаний отбирают по размеру, форме, цвету, отделке и очищают согласно НД на данный материал посуды или изделий.

Затем образцы моют раствором моющего средства, ополаскивают бидистиллированной водой. Дают воде стечь, сушат изделия в сушильном шкафу или с помощью фильтровальной бумаги. После этого готовят уксуснокислые вытяжки из образцов посуды согласно НД. Основные этапы отбора образцов и подготовки проб уксуснокислых вытяжек приведены в таблице 1 и в разделе 11.1.

11 ПРОВЕДЕНИЕ ИВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ АНАЛИЗА ПРОБ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОСУДЫ И ИЗДЕЛИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

11.1 Подготовка проб вытяжек из стекла, стеклокерамической и керамической посуды

Пробы вытяжек из посуды и изделий проводят в соответствии с НД и по таблице 1 настоящей методики.

Для изделий из полистирола и полимеров стирола предлагаемые в МУК модельные растворы заменены 4 %-ным (по объему) раствором уксусной кислоты, который является наиболее сильным экстрагентом для *Cd, Pb, As, Zn* и *Cu*. Если при проведении анализа вытяжек будет получен результат, равный или более 0,6 ДКМ элемента, то анализ повторяют строго по МУК 2.3.3052-96.

11.2 Проведение ИВ-измерений проб вытяжек на содержание мышьяка

11.2.1 Аликвоту уксуснокислой вытяжки из образцов посуды или изделий объемом 2,00 $см^3$, подготовленную по разделу 10, вносят с помощью пипетки в кварцевый стаканчик, добавляют 0,02 $см^3$ гидроксида натрия концентрации 2,0 моль/$дм^3$ (для создания в стаканчике pH 4 - 5), добавляют 2,0 $см^3$ трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и доводят объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$ бидистиллированной водой.

Оптимальными условиями для получения аналитического сигнала мышьяка методом ИВ являются: золотографитовый электрод, фоновой электролит - трилон Б и параметры электролиза, указанные в разделе 9.1.1 настоящего документа на методику.

При проведении анализов проб уксуснокислых вытяжек посуды на определение массовой концентрации мышьяка методом ИВ необходимо выполнять следующие операции (***на примере серийных полярографов ПУ-1, РА-2 и др.):***

11.2.2 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электрода на чистоту

11.2.2.1 В приготовленный по 9.2 кварцевый стаканчик вместимостью 15 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 1,0 - 2,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 10,0 $см^3$. Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку. Фоновым электролитом является получившийся раствор трилона Б концентрации 0,02 - 0,1 моль/$дм^3$.

11.2.2.2 Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

11.2.2.3 Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

11.2.2.4 Включают газ и пропускают его через испытуемый раствор в течение 60 с.

11.2.2.5 Для оценки положения остаточного тока на вольтамперной кривой отключают газ и снимают вольтамперограмму без электронакопления в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до 0,60 В.

11.2.2.6 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита при потенциале минус 1,0 В в течение 300 с при перемешивании раствора инертным газом, вибрирующим или вращающимся электродом, или магнитной мешалкой.

11.2.2.7 По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до 0,60 В.

11.2.2.8 Останавливают потенциал при 0,60 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

11.2.2.9 Операции по 11.2.2.5 - 11.2.2.7 повторяют два - три раза.

11.2.2.10 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков - аналитических сигналов мышьяка в области потенциалов от 0,05 В до 0,10 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают по 9.2.

При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме заменяют индикаторный электрод или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов мышьяка, стаканы и используемые растворы считаются чистыми.

11.2.3 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка

После приготовления нового ЗГЭ или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка.

Для этого выполняют следующие операции:

11.2.3.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10,0 $см^3$ вносят пипеткой или дозатором 0,02 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию мышьяка, равную 0,02 мг/$дм^3$ и он является контрольной пробой мышьяка. Стаканчик с контрольной пробой

мышьяка помещают в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 11.2.2.5 - 11.2.2.8, сократив время электронакопления до 120 – 180 с.

11.2.3.2 Измеряют высоту аналитического сигнала анодного пика мышьяка от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика от 0,05 В до 0,10 В) с помощью мерительной линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1).

11.2.3.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку аттестованного раствора мышьяка. Проводят измерение по 11.2.2.5 - 11.2.2.8 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала мышьяка с добавкой АС (I_2) .

11.2.3.4 Рассчитывают концентрацию (Х) мышьяка в контрольном образце по формуле (1):

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пробы}}, \quad (1)$$

полагая: $C_Д$= 10,0 мг/дм^3, $V_Д$=0,02 см^3, $V_{пробы}$= 10,0 см^3.

11.2.3.5 Если полученное значение концентрации мышьяка (Х) не отличается от контрольного значения, равного 0,02 мг/дм^3 более, чем на 15 %, то условия работы соответствуют нормальным и приступают к ИВ измерению пробы.

11.2.3.6 Если полученное значение концентрации мышьяка (Х) отличается от контрольного (0,02 мг/дм^3) более, чем на 30 %, то операции по 11.2.3.1 - 11.2.3.5 повторяют с другим стаканчиком, с другим фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то обновляют золотую пленку на ЗГЭ по 9.3.1.1 - 9.3.1.2 и повторяют операции по 11.2.3.1 - 11.2.3.5.

11.2.4 Проведение измерений мышьяка в анализируемой пробе

11.2.4.1 Стаканчик с подготовленной для проведения ИВ измерения пробой вытяжки по 11.2.1 помещают в электрохимическую ячейку.

11.2.4.2 Повторяют последовательность операций по 11.2.2.2 - 11.2.2.8, где вместо фонового электролита берут исследуемую пробу.

11.2.4.3 Если высота аналитического сигнала мышьяка в области потенциалов от 0,05 В до 0,10 В будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электронакопления.

11.2.4.4 Операции по 11.2.2.5 - 11.2.2.7 повторяют три раза в выбранных по 11.2.4.3 условиях.

11.2.4.5 Измеряют линейкой высоты пиков - величины аналитических сигналов - мышьяка от вершины пика до остаточного тока.

11.2.4.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси мышьяка в таком объеме, чтобы высота пика мышьяка на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной. Рекомендуемый объем и концентрации добавок АС элемента приведены в таблице 7б.

11.2.4.7 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС мышьяка по 11.2.2.5 - 11.2.2.7 три раза в тех же условиях, что и для анализируемой пробы.

11.2.4.8 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС мышьяка.

11.2.4.9 Если в пробе содержится большое количество железа и меди, то пики мышьяка могут искажаться. В этом случае берут меньшую аликвоту подготовленной резервной анализируемой пробы. И проводят снова измерение сигнала мышьяка по 10.2.4.1 - 11.2.4.8. При вычислении концентрации мышьяка в этом случае учитывают коэффициент разбавления.

11.2.4.10 Выливают содержимое стаканчика.

11.2.4.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

11.2.4.12 Операции по 11.2.4.1 - 11.2.4.8 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и холостой пробы в одинаковых условиях. Обычно в реактивах мышьяк отсутствует, поэтому холостую пробу анализируют при смене реактивов.

11.2.4.13 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрации вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа.

11.3 Проверка электрохимической ячейки (стаканчика), раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении цинка, кадмия, свинца и меди

Для определения массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди методом ИВ выбирают следующие оптимальные условия: индикаторный электрод - ртутный пленочный, фоновой электролит для одновременного определения цинка, кадмия. свинца и меди - ацетатный буферный раствор с pH 4,5 - 5,5, параметры электролиза – см 9.1.1.

11.3.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

11.3.1.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ раствора фонового электролита - 4%-ного раствора уксусной кислоты. Добавляют по каплям раствор гидроксида натрия концентрации 2,0 $моль/дм^3$ до pH раствора 4 - 5. Таким образом, получен ацетатный буферный раствор.

Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку или датчик.

11.3.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают электроды к прибору.

Через раствор пропускают инертный газ в течение 120 с.

11.3.1.3 Проводят электрохимическую очистку индикаторного ртутно-пленочного электрода в диапазоне потенциалов от минус 1,4 В до 0,05 В в течение 2 мин с периодичностью 1 - 2 с. Заканчивают при потенциале 0,05 В.

11.3.1.4. Проводят процесс электролиза фонового раствора при потенциале минус 1,4 В в течение 120 с при перемешивании раствора для контроля за содержанием цинка, кадмия, свинца и меди.

11.3.1.5 По окончании электролиза проводят регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,20 В до 0,05 В.

11.3.1.6 Останавливают потенциал при 0,05 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

11.3.1.7 При наличие на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемых элементов высотой менее 2 мм стаканчик, раствор фонового электролита и электроды считают готовыми к проведению анализа.

11.3.1.8 Операции по 11.3.1.2 - 11.3.1.6 повторяют два раза*.

---

* ***ПРИМЕЧАНИЕ.*** Проведение операций по анализу холостой пробы проводят при изменении условий анализа: смене кислоты, электродов, оператора и т.д.

11.4 Измерение сигналов цинка, кадмия, свинца и меди в анализируемой пробе

В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят аликвоту объемом 1,00 - 10,0 $см^3$, взятой с точностью до 0,01 $см^3$ вытяжки из посуды (4%-ной уксусной кислоты), при необходимости добавляют бидистиллированной воды до 10,0 $см^3$ и 2,0 моль/$дм^3$ раствором гидроксида натрия доводят pH раствора до 4 - 5 (ацетатный буферный раствор pH 4 - 5).

Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку или датчик.

11.4.1 Опускают в ячейку индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают электроды к прибору.

Через раствор пропускают инертный газ в течение 120 с.

11.4.2 Проводят процесс электролиза пробы при потенциале минус 1,4 В в течение 180 - 300 с при перемешивании раствора.

11.4.3 По окончании электролиза проводят регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,20 В до 0,05 В.

11.4.4 Останавливают потенциал при 0,05 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

11.4.5 Если высоты анодных пиков элементов будут превышать 200 мм, то изменяют или чувствительность прибора или уменьшают время накопления. Если высоты анодных пиков элементов будут меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электролиза.

11.4.6 Операции по 11.4.2 - 10.4.4 повторяют три раза.

11.4.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки аттестованных смесей элементов в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков соответствующих элементов на вольтамперной кривой увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавки вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы. Рекомендуемые объемы и концентрации добавок АС элементов приведены в таблице 7а и 7б.

11.4.8 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС цинка, кадмия, свинца и меди три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

11.4.9 Измеряют линейкой высоты анодных пиков элементов: цинка при потенциале (минус 0,90 $\pm$ 0,05) В; кадмия (минус 0,60 $\pm$ 0,05) В; свинца (минус 0,40 $\pm$ 0,05) В и меди (минус 0,20 $\pm$ 0,05) В.

11.4.10 Выливают раствор из стаканчика.

11.4.11 Операции по 11.4.1 - 11.4.10 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

Таблица 7а - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб вытяжек из посуды (цинк, кадмий, свинец) с аликвотой 2,0 $см^3$ * (на примере некоторых образцов посуды)

Вид изделий ДКМ $мг/дм^3$ или $мг/дм^2$	Объем изделий, $дм^3$	Объем вытяжки, $дм^3$	Zn			Cd			Pb		
			Диапазон*, $мг/дм^3$	$С_{доб}$, $мг/дм^3$	$V_{доб}$, $см^3$	Диапазон*, $мг/дм^3$	$С_{доб}$, $мг/дм^3$	$V_{доб}$, $см^3$	Диапазон*, $мг/дм^3$	$С_{доб}$, $мг/дм^3$	$V_{доб}$, $см^3$
Керамическая и другая посуда:											
а) большие полые изделия ДКМ Pb - 2,5 ; Cd - 0,25; As - 0,05	1,1 - 3,0	1,1 - 3,0	0,002...0,005 0,005...0,01	0,1	0,02...0,1	0,01...0,1 0,1...0,5	10,0	0,01...0,05 0,05...0,1	0,05...0,10 1,0...2,5	1,0 10,0	0,05...0,1 0,05...1,0
б) малые полые изделия ДКМ Pb - 5,0; Cd - 0,50	0,1 - 1,1	0,1 - 1,1	0,002...0,005 0,005...0,01	1,0	0,02...0,1	0,01...0,1 0,1...0,5	10,0	0,01..0,05 0,05...0,10	0,5...2,0 2,0...5,0	10,0 10,0	0,05...0,1 0,05...0,1
в) плоские изделия ДКМ Pb - 1,7; Cd - 0,17 ($мг/дм^2$)	площадь изделия, $дм^2$ 0,5 - 2,0	0,025 - 0,2	0,002...0,005 0,005...0,01	1,0	0,02...0,1	0,01...0,05 0,1...0,2	10,0	0,01...0,03 0,05...0,10	0,2...0,5 1,0...2,0	10,0 10,0	0,02...0,05 0,05...0,1
Посудо-хозяйственные изделия:											
кастрюли	1,0 - 3,0	0,75 - 2,0	0,002...0,005 0,005...0,01	1,0	0,02...0,1	0,001...0,005	1,0	0,05...0,10	0,001...0,005	1,0	0,01...0,5
сковороды	0,5 - 2,0	0,3 - 1,5	0,002...0,005 0,005...0,01	1,0	0,02...0,1	0,001...0,005	1,0	0,05...0,10	0,001...0,005	1,0	0,01...0,5
Изделия из пластмассы:											
Стакан одноразовый	0,2	0,2	0,1...1,0	10,0	0,01...0,1	0,001...0,005	1,0	0,05...0,10	0,01...0,05	10,0	0,01...0,05
тарелки ДКМ Pb - 0,03; Cd - 0,001; Zn - 1,0; Cu - 1,0; As - 0,05	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	0,1...1,0	10,0	0,01...0,1	0,001...0,005	1,0	0,05...0,10	0,01...0,05	10,0	0,01...0,05

*) При содержании элементов более верхней границы указанного диапазона для ИВ измерений берут меньшую аликвоту (0,1 - 0,5) $см^3$;

**) Диапазон определяемых содержаний элемента $мг/дм^3$ (или $мг/дм^2$ - для плоских изделий).

Таблица 7б - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб вытяжек из посуды (медь, мышьяк) с аликвотой 2,0 $см^3$ * (на примере некоторых образцов посуды)

Вид изделий ДКМ $мг/дм^3$ или $мг/дм^2$	Объем изделий, $дм^3$	Объем вытяжки, $дм^3$	Cu			As		
			Диапазон*, $мг/дм^3$	$С_{доб}$, $мг/дм^3$	$V_{доб}$, $см^3$	Диапазон*, $мг/дм^3$	$С_{доб}$, $мг/дм^3$	$V_{доб}$, $см^3$
Керамическая и другая посуда:								
а) большие полые изделия ДКМ Pb - 2,5; Cd - 0,25; As - 0,05	1,1 - 3,0	1,1 - 3,0	0,01...0,05 0,05...0,1	1,0 10,0	0,01...0,05 0,01...0,02	0.....0,01 0,05 0,10	1,0 1,0 10,0	0,02 0,1 0,02
б) малые полые изделия ДКМ Pb - 5,0 ; Cd - 0,50	0,1 - 1,1	0,1 - 1,1	0,01...0,05 0,05...0,1	1,0 10,0	0,01...0,05 0,01...0,02	0...0,01	1,0	0,005...0,01
в) плоские изделия ДКМ Pb - 1,7 ; Cd - 0,17 ($мг/дм^2$)	площадь изделия, $дм^2$ 0,5 - 2,0	0,025 - 0,2	0,01...0,05 0,05...0,1	1,0 10,0	0,01...0,05 0,01...0,02	0,01 0...0,01 $V_{ал}$=10,0 $см^3$	0,5 - 1,0	0,005...0,02
Посудо-хозяйственные изделия :								
кастрюли	1,0 - 3,0	0,75 - 2,0	0,01...0,05 0,05...0,1	1,0 10,0	0,01...0,05 0,01...0,02	0...0,01	1,0	0,005...0,01
сковороды	0,5 - 2,0	0,3 - 1,5	0,01...0,05 0,05...0,1	1,0 10,0	0,01...0,05 0,01...0,02	0,01	1,0	0,005...0,01
Изделия из пластмассы:								
стакан одноразовый	0,2	0,2	0,1...0,2 0,5...1,0	10,0	0,01...0,02 0,05...0,10	0,01	1,0	0,02
тарелки ДКМ Pb - 0,03; Cd - 0,001; Zn - 1,0; Cu - 1,0; As - 0,05	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	0,5...1,0	10,0	0,01...0,02 0,05...0,10	0,05 0,10	1,0 10,0 $V_{ал}$=2,0 $см^3$	0,10 0,02

*) При содержании элементов более верхней границы указанного диапазона для ИВ измерений берут меньшую аликвоту (0,1 - 0,5) $см^3$;

*) Диапазон определяемых содержаний элемента $мг/дм^3$ (или $мг/дм^2$ - для плоских изделий)

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании анализаторов типа СТА и др. в комплекте с компьютером процедура обработки вольтамперограмм и вычисления результатов анализа предусмотрена программным обеспечением и проводится в автоматическом режиме без вмешательства оператора.

При использовании серийных полярографов обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, а также расчет концентрации каждого элемента в анализируемой пробе проводят следующим образом:

12.1 Расчет величин максимальных анодных токов (аналитических сигналов)

12.1.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее из трех или двух значений аналитических сигналов, полученных при трехкратной регистрации вольтамперограммы пробы.

12.1.2 По средней высоте анодного пика для данного элемента вычисляют значение максимального анодного тока элемента:

$$I_i = h_i \cdot \alpha ,$$

где I_i - величина максимального анодного тока данного элемента в данной пробе, А; h_i - средняя высота пика элемента на вольтамперограмме, мм; α - чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм (i =1).

Такой же расчет проводят и для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы с добавкой аттестованной смеси элемента (i =2).

12.1.3 Если регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками АС проводят без изменения чувствительности прибора и самописца, то операции по 12.1.2 не проводят, используя в дальнейших расчетах величины высот пиков вместо токов пиков.

12.2 Расчет массовой концентрации элемента в вытяжке

12.2.1 Вычисляют содержание элемента в анализируемой пробе уксуснокислой вытяжки для ***малых полых, больших полых, посудо-хозяйственных и других изделий*** по формуле (2):

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал}} \quad , \text{мг/дм}^3 \qquad (2)$$

где:

X - содержание данного элемента в анализируемой вытяжке, мг/дм^3;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси (АС) элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_Д$ - объем добавки АС элемента, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для анализируемой пробы, А;

I_2 - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС, А;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, см^3.

Таким образом получают результат анализа первой параллельной пробы - X_1.

12.2.2 Вычисляют содержание элемента в анализируемой пробе для ***плоских изделий*** по формуле (3):

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д \cdot V_{выт.}}{(I_2 - I_1) \cdot S \cdot V_{ал}} \text{ , мг/дм}^2 \qquad (3)$$

где:

X -содержание данного элемента в анализируемой вытяжке, мг/дм^2;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси (АС) элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_Д$ - объем добавки АС элемента, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для анализируемой пробы, А;

I_2 - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС, А;

S - площадь поверхности образца, дм^2;

$V_{выт.}$ - объем вытяжки, дм^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, см^3.

12.2.3 Аналогичные вычисления проводят по 12.2.1 - 12.2.2 для второй параллельной анализируемой пробы. Получают соответственно значения X_2.

12.2.4 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 8.

Таблица 8 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый элемент и диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3 или мг/дм^2	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r**
Мышьяк от 0,01 до 0,1 включ.	$0,39 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{X}$
Цинк от 0,002 до 2,0 включ.		
Кадмий от 0,0001 до 1,0 включ.		
Свинец От 0,0001 до 10,0 включ.		
Медь от 0,001 до 2,0 включ.		
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента		

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (4)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (5)$$

по формуле

$$r = 0{,}39 \cdot \overline{X}. \quad (6)$$

При выполнении условия (6) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

12.2.5 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 предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 8.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [12] или по разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

12.2.6 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 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.

13.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/дм^3 или мг/дм^2, Р=0,95,

или

$\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/дм^3 или мг/дм^2, Р=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, установленные при реализации методики лаборатории;

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

$$\Delta = 0{,}01.\delta \cdot \overline{X}, \quad (7)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 3.

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

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (8)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделу 15 настоящего документа.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 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 5, 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.

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 9.

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

Таблица 9 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый элемент и диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3 или мг/дм^2	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Мышьяк от 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
Цинк от 0,002 до 2,0 включ.	
Кадмий от 0,0001 до 1,0 включ.	
Свинец от 0,0001 до 10,0 включ.	
Медь от 0,001 до 2,0 включ.	
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях	

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

15 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

15.1 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).

15.2 ***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 МИ 2335-2003 [12] или по приложению А настоящего документа на методику.

15.3 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.

15.4 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 МИ 2335-2003.

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

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

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 МИ 2334-2002 [13]);
- 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

$$r_K = |X_1 - X_2| \quad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 8.

Проверяют условие

$$r_K \le r \; . \quad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое 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. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

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

$$R_{Л} = 0,84 \cdot R = 0,28 \cdot \overline{\overline{X}}, \quad (А.4)$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 9, $\overline{\overline{X}}$ - 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 $К_д$.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$ - 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 8;

$\overline{X}$ - 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 11.2 настоящего документа.

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

$$Кк \leq Кд . \quad (А.8)$$

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*). 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:

$$К = \Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}34 \cdot \overline{X} . \quad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \leq К . \quad (А.11)$$

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 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

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

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

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

[5] ТУ 2-07-150-86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

[6] ТУ 6-09-2540-87 Натрия гидроксид. Технические условия

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

[8] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) . Технические условия

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

[10] ТУ 6-09-1-85 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия

[11] ТУ 6-09-1678-86 Фильтры беззольные любой марки.

[12] МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[13] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

Приложение В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

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

В.1 Для определения концентрации элементов из команды «Выбор» загружают файл «ТМ» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td>2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td></td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
Iрез = 1_1 - 1_2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>300 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,05</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 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>10 – 120</td><td>-1,400</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-1,200</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0,050</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая – Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Zn Cd Pb Cu
Потенциал -0,900 -0,600 -0,400 -0,050
Зона [+/- мВ] 70 70 70 70</td></tr>
</table>

В.1 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания цинка, кадмия, свинца и меди

В.1.1 В прокаленные в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевые стаканчики вместимостью 15 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 0,1 $см^3$ муравьиной кислоты концентрированной, добавляют 8 - 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

В.1.2 Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «Фон», нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство пользователя»).

В.1.3 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («Удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя».

В.1.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или был менее 0,1 мкА).

В.2 Анализ пробы на содержание цинка, кадмия, свинца и меди

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

В.2.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по В.1 приложения В) с раствором фонового электролита вносят мерной пипеткой анализируемую пробу объемом 0,1 – 1,0 $см^3$, подготовленную по 10 настоящей методики.

В.2.2 Запускают команду «Проба» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя»). В трассе устанавливают время подготовки раствора 120 с. Запускают команду «Пуск».

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 следует исключить, оставшиеся усреднить.

В.2.3 Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия».

В.2.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

Масса навески		
Объем пробы	1,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Zn	0,02	10,0
Cd	0,01	1,0
Pb	0,02	1,0
Cu	0,02	10,0

В.2.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обработать также, как при измерении пробы по В.4.2 приложения В и по «Руководства пользователя».

В результате будет получено по 3 - 5 значений концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

В.2.5 После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой. Стаканчики промывают по 9.2 настоящей методики.

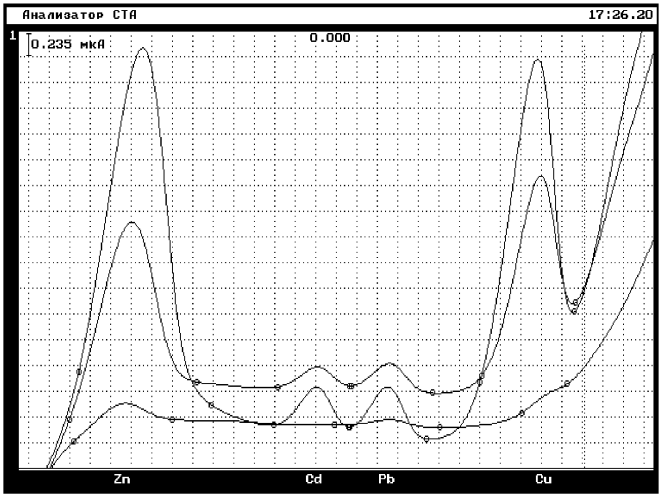


Рисунок 2. Вольтамперограммы цинка, кадмия, свинца и меди в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавками АС элементов (3)

Приложение Г

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

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

Г.1 Выполнение измерений с использованием анализатора СТА для определения мышьяка

Г.1.1 Приготовление индикаторного золото-графитового электрода (ЗГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) устанавливают в анализатор СТА.

Г.1.1.1 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

трубочки для подачи газа

Г.1.1.2 Из команды «ВЫБОР» загружают «файл H_2SO_4» (обработка в серной кислоте электродов для последующего нанесения золотой пленки).

Трасса H_2SO_4

Ячейки	1 - Вкл.		2 – Вкл.	3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 Iрез = 1_1 - 1_2 График разв.
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	60 с Цикл мс 1: -1,000 200 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	0	Отключено			
7. Развертка	скорость 100 мВ/с	0	Отключено			
Число циклов – 3 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-развертка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент - Потенциал 0 Зона [+/- мВ] 0						

Г.1.1.3 Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят три цикла поляризации электродов. После этого выбирают команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

Г.1.1.4 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды дистиллированной водой и сразу же проводят накопление золотой пленки из раствора хлорида зо-

лота. Для этого помещают в анализатор кварцевые стаканчики с раствором хлорида золота концентрации 100 мг/дм^3, опускают электроды.

Г.1.1.5 Из команды «ВЫБОР» загружают «Файл Au» (нанесение золотой пленки).

Трасса Au

Ячейки	1 - Вкл.	2 - Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовый
1. Подготовка раствора	60 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 Iрез = 1_1 - 1_2 График разв.
2. Обработка раствора	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	Цикл мс 0	0 1: -1,000 2 : +1,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	0,800	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	300 с	-0,500	Выкл.	Вкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	-0,500	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+ 0,600	Отключено			
Число циклов – 1 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-развертка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Потенциал Зона [+/- мВ]						

Г.1.1.6 Запускают команду «ФОН» и проводят накопление золотой пленки на поверхности графитового электрода.

Примечание: При накоплении золотой пленки производят остановку анализатора («СТОП») сразу после этапа «НАКОПЛЕНИЕ».

Г.1.1.7 Промывают электроды бидистиллированной водой. На торце графитового электрода должна быть видна пленка золота. После работы ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте (Трасса H_2SO_4 – электрохимическая очистка), как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Проводят команду «ВЫХОД» для выбора следующего файла.

Г.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

После приготовления нового золотографитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу золотографитового электрода по контрольным пробам.

Для этого проводят следующие операции:

Г.2.1 Из команды “ВЫБОР” выбирают файл “As”

Трасса As

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td>2 - Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td></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">Постоянно-токовая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
Iрез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка 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 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1 : -1,000
0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>60 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>5 с</td><td>-0,600</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,600</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная - Выкл.
Инверсия - Выкл. Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-развертка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент As
Потенциал 0,050
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Г.2.2 Стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (1 – 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ + 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду “ФОН” (см. “Руководство пользователя”). Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят и их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА». Вводят в стаканчик с фоновым электролитом 0,02 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,2 мг/$дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Г.2.3 Запускают команду «ПРОБА» (установите курсор на «ПУСК/СТОП», щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») (см. «Руководство пользователя» команда «ПРОБА») и переходят в команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя»).

Г.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10,0 мг/$дм^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

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

Например:

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	1,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
As	0,02	10,0

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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями составляет <20%, то электроды считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Г.3 Анализ пробы на содержание мышьяка

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

Г.3.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят пробы, подготовленные для измерения по 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 три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают.

Г.3.2 После измерения по пробе сигнала мышьяка выходят из меню «ДЕЙСТВИЯ» по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Например:

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	1,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
As	0,02	10,0

В каждую ячейку вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС мышьяка с такими же параметрами и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых у Вас проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ (см. «Руководство пользователя»).

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание мышьяка завершен. Окончательный результат смотрят в «Содержание» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

ИНСТРУКЦИЯ №1

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

(с программным обеспечением Windows)

для определения массовой концентрации ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

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

1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 $см^3$;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$ с сопротивлением не более 30, кОм.

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

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую.

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

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел «Создание новой методики»).

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

Трасса

Методика						
Наименование [**Отмывка для ТМ**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешал
Y	**Подготовка раствора**	**120**	**0,1000**	-		Y
	Обработка раствора	0	0,000	-		
	Обработка электрода	0	0,000 0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000	-		
	Накопление	0	0,000	-		
Y	**Успокоение**	**2**	**0,000**			
	Развертка	0 мВ/с	0,000			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			
Окончание импульса	%			
Амплитуда	мВ			

Накопление	1 раз			

Режим

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[1]**	Фильтр **0**	
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	

Для сохранения текущей методики под новым именем выбирают в главном меню пункт **Методика / Сохранить** (См. «Руководство пользователя» раздел.3.3 «Сохранение методики в виде нового файла»).

1.1 В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду **«Запуск подготовки раствора»**.

После завершения одного цикла содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют операции.

2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания цинка, кадмия, свинца, меди

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

Создание новой методики (см. раздел 3.1 «Руководства пользователя».)

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

Например, вводят следующие параметры для определения цинка, кадмия, свинца и меди.

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение Zn, Cd, Pb, Cu**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент		Контроль
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**300**	**0,1000**	Y		Y
Y	**Обработка раствора**	**10**	**0,100**	Y		Y
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-1.400 0,100**	Y		Y
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,100**			Y
Y	**Накопление**	**30 -180**	**-1,400**	Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-1,200**			
Y	**Развертка**	**90мВ/с**	**0,150**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**80** %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	**Ячейка 1**	Число опытов **[5]**	Фильтр **2 0**	
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	**Zn**	**-0.900**	**100**	
2	**Cd**	**-0.600**	**100**	
3	**Pb**	**-0.400**	**100**	
4	**Cu**	**-0.050**	**100**	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**

	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %	Характеристика погрешности, σ, %
1	**Zn**	**39**	**40**
2	**Cd**	**39**	**40**
3	**Pb**	**39**	**40**
4	**Cu**	**39**	**40**

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления (например «Определение Zn, Cd, Pb, Cu в посуде»).

Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по разделу 1.1 Инструкции №1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 3-5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по разделу 1.1 Инструкции 1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по разделу 2 Инструкции №1, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованных растворов: **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3; **цинка и меди** концентрации 10,0 мг/дм^3.

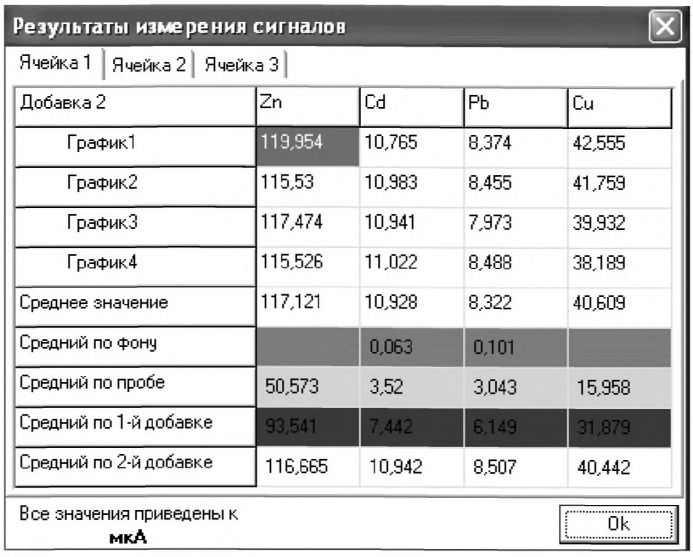
Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием кадмия, свинца – по 0,002 мг/дм^3; цинка, меди - по 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

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

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»).

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



Результаты измерения сигналов

Ячейка 1 | Ячейка 2 | Ячейка 3

Добавка 2	Zn	Cd	Pb	Cu
График1	119,954	10,765	8,374	42,555
График2	115,53	10,983	8,455	41,759
График3	117,474	10,941	7,973	39,932
График4	115,526	11,022	8,488	38,189
Среднее значение	117,121	10,928	8,322	40,609
Средний по фону		0,063	0,101	
Средний по пробе	50,573	3,52	3,043	15,958
Средний по 1-й добавке	93,541	7,442	6,149	31,879
Средний по 2-й добавке	116,665	10,942	8,507	40,442

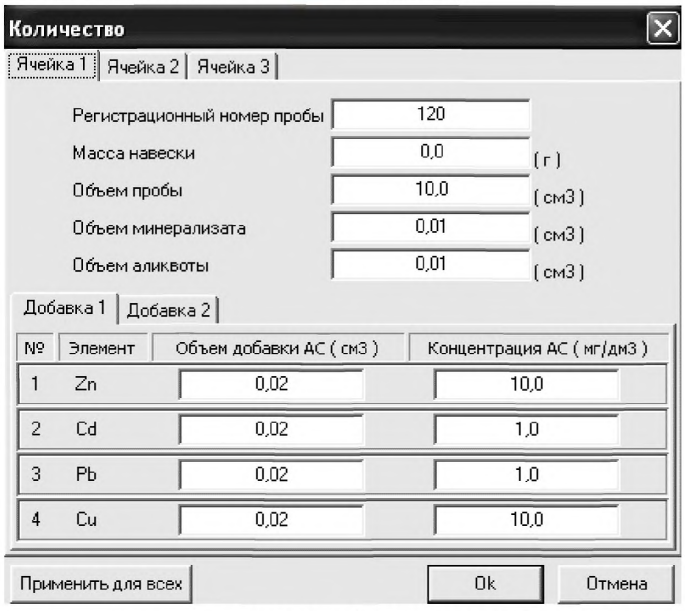
Все значения приведены к мкА

Ok

Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС элементов - по 0,02 см^3 аттестованных растворов **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3; **цинка и меди** концентрации 10,0 мг/дм^3.

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



Количество

Ячейка 1 | Ячейка 2 | Ячейка 3

Регистрационный номер пробы: 120

Масса навески: 0,0 (г)

Объем пробы: 10,0 (см3)

Объем минерализата: 0,01 (см3)

Объем аликвоты: 0,01 (см3)

Добавка 1 | Добавка 2

№	Элемент	Объем добавки АС (см3)	Концентрация АС (мг/дм3)
1	Zn	0,02	10,0
2	Cd	0,02	1,0
3	Pb	0,02	1,0
4	Cu	0,02	10,0

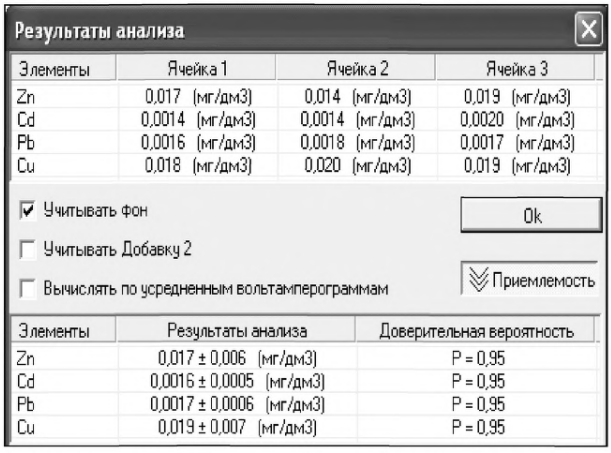
Применить для всех | Ok | Отмена

В трассе отключают выполнение этапа «Подготовка раствора».

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

Расчет массовой концентрации элементов в контрольной пробе.

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



Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

4 Анализ пробы на содержание цинка, кадмия, свинца и меди

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

В проверенные на чистоту стаканчики по разделу 2 Инструкции №1 с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу «Подготовка проб» методики количественного химического анализа».

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 АС элементов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, объем аликвоты, концентрацию и объем добавки АС элементов.

В трассе убирают «галочку» на этапе «Подготовка раствора». 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 определяемых элементов

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

В таблице представлены значения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди 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.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС элементов, запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

Сохранение документа. Для сохранения документа в архиве на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в файл 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).

5 Выполнение измерений пробы при раздельном определении массовых концентраций Zn и Cd, Pb, Cu

Если при съемке первой вольтамперограммы пробы окажется, что высота анодного пика *Zn* превышает высоты остальных элементов в 10 - 15 и более раз, то проводят в первую очередь определение *Cd*, *Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Определение Cd, Pb, Cu

Изменяют параметры трассы следующим образом:

Трасса

Методика

Наименование [**Определение Zn, Cd, Pb, Cu отсечение Zn**]

Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
	Подготовка раствора	300	0,100		Y		Y
Y	**Обработка раствора**	**20**	**0,100**		Y		Y
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-1.400**	**0,100**	Y		Y
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,100**		Y		Y
Y	**Накопление**	**60 - 180**	**-1,150**		Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,850**				
Y	**Развертка**	**90 мВ/с**	**0,150**				

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 АС ***кадмия, свинца и меди*** в таких объемах, чтобы высоты пиков элементов на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, объем аликвоты, концентрацию и объем добавки АС.

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 кадмия, свинца и меди

Нажимают кнопку – **Окно вычисления и просмотра результатов анализа** на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций кадмия, свинца и меди 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.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС элементов, запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (см «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление результатов анализа»).

Определение концентрации Zn в той же пробе

В трассе задают следующие параметры:

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение Zn, Cd, Pb, Cu**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
	Подготовка раствора	300	0,1000		Y		Y
Y	**Обработка раствора**	**10**	**0,100**		Y		Y
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-1.400**	**0,100**	Y		Y
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,100**				Y
Y	**Накопление**	**30 - 60**	**-1,400**		Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-1,200**				
Y	**Развертка**	**90 мВ/с**	**0,150**				

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 АС ***цинка*** в таком объеме, чтобы высота пика ***цинка*** на вольтамперограмме увеличилась примерно в 2 раза.

В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, объем аликвоты, концентрацию и объем добавки АС.

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 цинка

Нажимают кнопку – **Окно вычисления и просмотра результатов анализа** на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций цинка 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.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС цинка, запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (см «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление результатов анализа»).

При необходимости данные измерений сохраняют в виде архивного файла и (или) выводят на печать.

После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

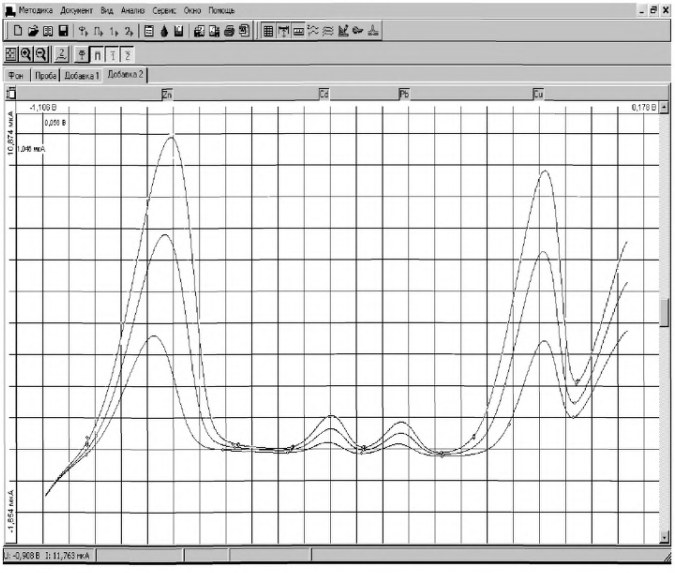


Рисунок 3. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов при одновременном определении цинка, кадмия, свинца и меди

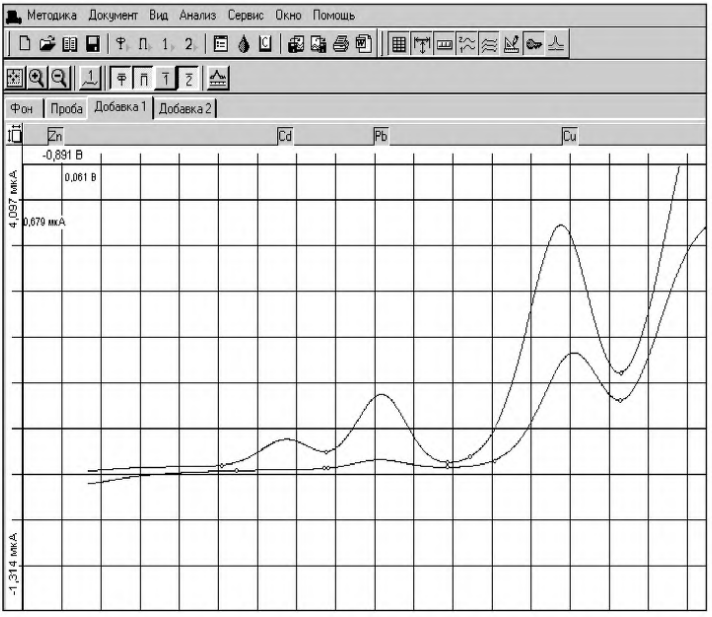


Рисунок 4. Вольтамперограммы пробы и пробы с добавками АС элементов при определении кадмия, свинца и меди (с отсечением цинка)

ИНСТРУКЦИЯ №2

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

(с программным обеспечением Windows)

для определения массовой концентрации МЫШЬЯКА

Определение массовых концентраций ***мышьяка и железа*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3 с ***применением инертного газа.***

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор.

Электроды:

- индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электохимически нанесенной на него пленкой золота);
- электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
- трубочки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

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

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) помещают в электролитическую ячейку, устанавливают соответствующую систему электродов.

Загружают файл созданной заранее методики **«Обработка ГЭ в серной кислоте»** (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

Методика						
Наименование [**Обработка ГЭ в серной кислоте**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**30**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
Y	**Обработка электрода**	**60**	**-1,000**	**+1,000**	-	Y	Y
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **0**	
Y	Ячейка 2	**[5]**		
Y	Ячейка 3	Схема		Инверсия по току
		[2-х электродная]		Инверсия по потенциалу
				Первая производная
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

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

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления (например «Обработка ГЭ в серной кислоте»). Запускают команду «**Запуск подготовки раствора**».

Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу проводят нанесение на поверхность золотой пленки электрохимически из раствора $AuCl_3$.

Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100 $мг/дм^3$.

Загружают файл созданной заранее методики **«Формирование ЗГЭ»** (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

Методика

Наименование [**Формирование ЗГЭ**]

	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		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000		-		
Y	**Накопление**	**300**	**- 0,200**		-	Y	Y
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **0**	
Y	Ячейка 2	**[1]**		
Y	Ячейка 3	Схема		Инверсия по току
		[2-х электродная]		Инверсия по потенциалу
				Первая производная
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления (например «**Формирование ЗГЭ»).**

Запускают команду «**Запуск подготовки раствора»**. Комплекс проводит 1 измерение. Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте, как и перед нанесением золотой пленки. Электроды готовы к работе.

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

После приготовления нового золотографитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу золотографитового электрода по контрольным пробам.

Загружают файл заранее созданной методики (например, «As посуда»), для этого в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ** или создают новую со следующими параметрами:

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение мышьяка в посуде]**						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**+ 0,600**	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-		
	Обработка электрода	0	0,000 0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**+ 0,600**	-	Y	
Y	**Накопление**	**60**	**- 1,000**	-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**- 0,600**			
Y	**Развертка**	**80 мВ/с**	**+ 0,600**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**90** %			
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				↓
Амплитуда			↓	
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **20**	
Y	Ячейка 2	**[5]**		
Y	Ячейка 3	Схема	☐ Инверсия по току	
		[2-х электродная]	☐ Инверсия по потенциалу	
			☐ Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
	As	**0,050**	**100**	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления (например, файл «**As в посуде»)** (См. «Руководство пользователя» раздел.3.3 «Сохранение методики в виде нового файла»).

Измерение фона. В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ пипеткой или дозатором вносят 1 - 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды, стаканчик помещают в ячейку, 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 определяемых элементов 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).

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм^3. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

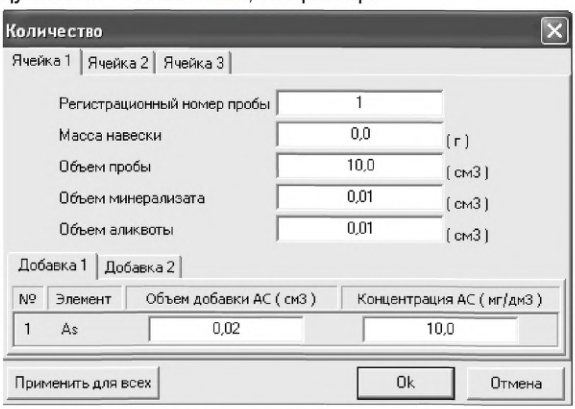
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

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»).

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

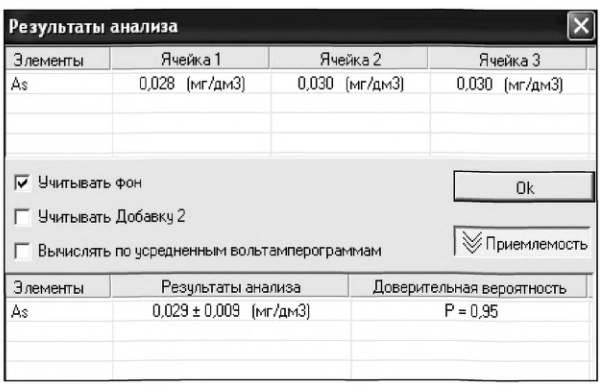
Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе.

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»)

Например, получают



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

Анализ пробы на содержание мышьяка

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

Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по разделу «Подготовка пробы» методики количественного химического анализа, 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 АС мышьяка в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 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.

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

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента.

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем аликвоты и минерализата, объем добавки АС и её концентрацию.

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

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт документ/сохранить файл 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).

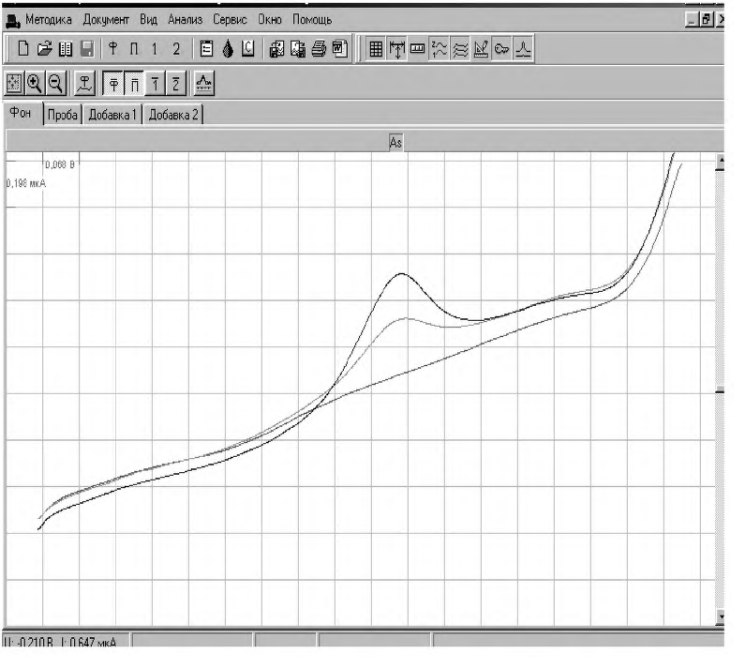


Рисунок 5. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавкой АС мышьяка

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ВНИИМС **МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ**

119361 Россия, Москва, Г-361,
ул. Озерная, 46

Тел.: (095) 437-5577, 437-9979 Факс: (095) 437-5666
E-mail: gost.e-ecolog.ru

от 15.04.2004 г. № 103.5-37- 75

На № _____

Проректору по НР ТПУ
В.А. Власову

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик выполнения
измерений

Сообщаю Вам порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений, разработанных вашим предприятием, в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Приложение: по тексту в 1 экз.

Зам. директора ВНИИМС В.А. Сковородников

Исп. Зенкова Т.А.
437-37-01

Обозначение и наиме-нование документа на МВИ	МУ 08-47/146 Посуда и посудо-хозяйственные товары. Инверсионно-вольтамперометрический метод анализа вытяжек на содержание цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка				
Назначение МВИ (с указа-нием объекта контроля)	Анализ проб вытяжек из образцов посуды керамической, стеклянной, стеклокерамической, стальной, эмалированной, из листового алюминия, из стали, чугунной, из пластмасс и пленочных материалов, а также изделий из различных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и лекарственными препаратами.				
Измеряемая величина	Массовые концентрации цинка, кадмия, свинца, меди и мышьяка, мг/дм^2 или мг/дм^3				
Метод измерения	Инверсионная вольтамперометрия				
Пределы измерения	Цинк от 0,002 до 2,0 включ. Кадмий от 0,0001 до 1,0 включ. Свинец от 0,0001 до 10,0 включ. Медь от 0,001 до 2,0 включ. Мышьяк от 0,01 до 0,1 включ.				
Пределы погрешности измерений	Элемент и диапазон измерений	$\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	$\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	δ_C, %	δ, %
	Цинк от 0,002 до 2,0 включ.	14	18	16	40
	Кадмий от 0,0001 до 1,0 включ.				
	Свинец от 0,0001 до 10,0 включ.				
	Медь от 0,001 до 2,0 включ.				
	Мышьяк от 0,01 до 0,1 включ.				
Организация-разработчик МВИ Адрес, телефон	НИЛ микропримесей Томского политехнического университета и ООО «ВНПФ «ЮМХ» 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, Химико-технологический факультет Томского политехнического университета, НИЛ №506 тел/факс (382-2) 563-860, 563-572; E-mail: microlab@tpu.ru				
Организация, проводив-шая аттестацию МВИ или метрологическую экспертизу проекта ГОСТ (или другого нормативно-го документа), Адрес, телефон	Аттестация и метрологическая экспертиза проведена аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета (аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01) с согласованием свидетельств в ФГУ «Томский ЦСМ»				
Дата и номер свиде-тельства об	**СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ** № 08-47/146 от 21 января 2004 г.				

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Филичкина О.Г.- научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, ООО ВНПФ “ЮМХ”.

Земан Л.П. - научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, ООО ВНПФ “ЮМХ”.

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии ТПУ, метролог аккредитованной метрологической службы НИЛ микропримесей ТПУ и ТЦСМ.

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru