МКС 67.080.20; 67.100.10; 67.120 Н08

к СТБ 1315-2002 Продукты консервированные. Методика определения содержания олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 2 Нормативные ссылки	ГОСТ 24104-2002	ГОСТ 24104-2001

(ИУС РБ № 5 2002 г.)

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1315-2002

ПРОДУКТЫ КОНСЕРВИРОВАННЫЕ

Методика определения содержания олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

ПРАДУКТЫ КАНСЕРВАВАНЫЯ

Методыка вызначэння ўтрымання волава і свінцу метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

Издание официальное



Госстандарт
Минск

УДК 664(083.74) МКС 67.080.20, 67.100.10, 67.120 (КГС Н08)

Ключевые слова: продукты консервированные, метод измерений, содержание элементов, метод инверсионной вольтамперометрии, олово, свинец

Предисловие

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

ВНЕСЕН Управлением метрологии и радиометрического контроля Госстандарта Республики Беларусь

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

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения 2
4 Характеристики погрешности результатов анализа 2
5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условиям проведения анализа 3
5.1 Средства измерений 3
5.2 Вспомогательное оборудование 3
5.3 Реактивы и материалы 4
5.4 Условия проведения испытаний 4
6 Метод измерений 4
7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала 5
7.1 Требования безопасности 5
7.2 Требования к квалификации персонала 5
8 Подготовка к выполнению измерений 5
8.1 Отбор и хранение проб 5
8.2 Подготовка лабораторной посуды 5
8.3 Подготовка электродов 5
8.4 Приготовление растворов 6
8.5 Предварительная подготовка проб 7
8.6 Подготовка прибора 8
8.7 Отмывка стаканчиков и электродов 10
9 Определение содержания олова в присутствии свинца 10
9.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту 10
9.2 Проверка работы ртутно-пленочного электрода методом «введено-найдено» 10
9.3 Выполнение измерений 11
10 Определение содержания свинца 12
10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту 12
10.2 Проверка работы ртутно-пленочного электрода методом «введено-найдено» 13
10.3 Выполнение измерений 14
11 Обработка результатов анализа 15
11.1 Расчет содержания олова и свинца в пробе 15
12 Оформление результатов анализа 15
13 Контроль качества результатов анализа 16
13.1 Контроль сходимости 16
13.2 Оперативный контроль воспроизводимости 16
13.3 Контроль точности результатов анализа 17
Приложение А Расчет контроля точности с использованием стандартных образцов, по составу аналогичных пробам анализируемых объектов 19
Приложение Б Библиография 20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКТЫ КОНСЕРВИРОВАННЫЕ
Методика определения содержания олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

ПРАДУКТЫ КАНСЕРВАВАНЫЯ
Методыка вызначэння ўтрымання волава і свінцу метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

PRODUCTS TINNED
Methods of definition contents of tin and lead by stripping voltammetric analysis on analyzers of a type TA

Дата введения 2003-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на молочные, мясные, рыбные, овощные консервированные продукты, расфасованные в жестяную тару, и устанавливает методику определения в них содержания олова (Sn) и свинца (Pb) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Обязательные требования техники безопасности при выполнении измерений изложены в разделе 7.

2 Нормативные ссылки

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

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 892-89 Калька бумажная. Технические условия

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

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652-69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4521-78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия
ГОСТ 4658-73 Ртуть. Технические условия
ГОСТ 5839-77 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия
ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-2002 Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Аликвота – объем минерализата, отбираемый для анализа.

Добавка – рекомендуемый программой объем контрольного раствора, вносимый в раствор пробы в процессе измерения.

Контрольный раствор – раствор с заданной массовой концентрацией ионов, приготовленный из основного раствора.

Основной раствор – исходный раствор для приготовления контрольного раствора.

Объем минерализата – объем бидистиллированной воды, в которой растворена зола.

Фоновый раствор для определения содержания свинца – раствор лимонной кислоты с концентрацией 0,3 моль/дм^3 или раствор щавелекислого натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Фоновый раствор для определения содержания олова в присутствии свинца – раствор концентрированной соляной кислоты объемом 1,0 см^3 в 10 см^3 бидистиллированной воды.

4 Характеристики погрешности результатов анализа

Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания олова и свинца в пробах консервированных продуктов методом ИВ приведены в таблице 1.

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа консервированных продуктов для всех диапазонов определяемых содержаний элементов при доверительной вероятности P = 0,95 численные значения погрешностей и их составляющих не превышают значений, рассчитанных по таблице 1.

Таблица 1 – **Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания олова и свинца в пробах консервированных продуктов методом ИВ**

Характеристики погрешности и ее составляющих	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид уравнений зависимости характеристик погрешности и ее составляющих от содержания элемента в пробе X, мг/кг
Показатель сходимости $\sigma_{сх.}$	Для олова 0,2 – 400,0	$\lg\sigma_{сх.} = 0{,}06 \cdot X$
Показатель воспроизводимости $\sigma^{0}_{(\Delta)}$		$\lg\sigma^{0}_{(\Delta)} = 0{,}893 \cdot \lg X - 1{,}083$
Показатель правильности Δ_c		Δ_c – незначима
Показатель точности Δ		$\lg\Delta = 0{,}912 \cdot \lg X - 0{,}796$
	Для свинца 0,1 – 5,0	$\lg\sigma_{сх.} = 0{,}08 \cdot X$
		$\lg\sigma^{0}_{(\Delta)} = 0{,}957 \cdot \lg X - 0{,}871$
		$\lg\Delta_c = 0{,}134.1 \cdot \lg X - 0{,}028$
		$\lg\Delta = 0{,}851 \cdot \lg X - 0{,}534$

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

5.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический типа ТА по паспорту на прибор в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

В комплект анализатора входят:

– рабочий электрод – ртутно-пленочный на серебряной подложке;

– электрод сравнения – хлоросеребряный;

– стаканчики из оптически прозрачного кварцевого стекла марки КУ-1, КУ-2, КУВИ вместимостью 20 см^3.

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

Дозаторы пипеточные типа П1 по [1] с дискретностью установки доз 0,01 – 1,00 см^3 (10 – 1000 мкл) со сменными наконечниками объемом 0,01 – 1,0 см^3.

Посуда мерная лабораторная стеклянная второго класса точности по ГОСТ 1770 (колбы мерные вместимостью 50,0; 100,0; 250,0 и 1000,0 см^3; цилиндры мерные вместимостью 10,0 см или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3).

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

5.2 Вспомогательное оборудование

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температурного режима от 40 до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или других марок.

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

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

Редуктор для газопламенной обработки по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к прибору.

Центрифуга лабораторная на 6000 об/мин.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

5.3 Реактивы в материалы

Государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца ГСО 6078 с массовой концентрацией ионов 10,0 мг/см^3.

Государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца ГСО 7778 с массовой концентрацией ионов 1,0 мг/см^3.

Государственный стандартный образец состава раствора ионов олова ГСО 7238 с массовой концентрацией ионов 1,0 мг/см^3.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, х. ч. или ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ч. д. а.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236, х. ч.*

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

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

Ртуть по ГОСТ 4658.

Натрий щавелевокислый (оксалат натрия) по ГОСТ 5839, х. ч. или ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Азот газообразный и жидкий по ГОСТ 9293 или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 % в баллонах, о. с. ч.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х. ч.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

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

Олово металлическое с массовой долей олова не менее 99,8 %.*

Вода бидистиллированная по [2].

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, х. ч.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Калька бумажная по ГОСТ 892.

Бумага индикаторная по [3].

Примечания

1 Реактивы, отмеченные знаком (*), применяют при отсутствии стандартных образцов.

2 Допускается использование реактивов и стандартных образцов с метрологическими характеристиками не ниже вышеуказанных.

3 Допускается вместо воды бидистиллированной по [2] использовать воду дистиллированную по ГОСТ 6709, дважды перегнанную в присутствии серной кислоты и марганцовокислого калия (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3 см^3 3 %-ного раствора марганцовокислого калия в 1 дм^3).

5.4 Условия проведения испытаний

При выполнении анализов должны соблюдаться следующие условия:

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

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

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

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

6 Метод измерений

Сущность метода состоит в предварительном электронакоплении (электролизе) определяемых элементов в течение заданного времени на рабочем ртутно-пленочном электроде и последующем растворении накопленных на электроде элементов. При этом каждый элемент растворяется в определенном диапазоне потенциалов, а возникающий ток имеет форму пика. Потенциал пика идентифицирует элемент, а максимальный ток пропорционален концентрации элемента.

Методика предусматривает предварительную подготовку проб, последующий анализ водного раствора пробы методом ИВ и основана на разностном способе определения содержания элементов на фоне соляной и лимонной кислот (щавелевокислого натрия).

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик (одинаковой формы аналитические сигналы) и практически неразделимы при одном и том же потенциале от минус 0,4 до минус 0,5 В, то необходимо учесть вклад свинца в полученную концентрацию олова.

Поэтому сначала определяют концентрацию олова в присутствии свинца на фоне соляной кислоты, а затем – концентрацию свинца на фоне лимонной кислоты (щавелевокислого натрия) в условиях, когда олово не проявляется.

По разности полученных концентраций рассчитывают концентрацию олова.

Содержание элементов в пробе определяют по методу добавок контрольных растворов элементов.

7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала

7.1 Требования безопасности

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

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

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

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

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

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

7.2 Требования к квалификации персонала

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

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Отбор и хранение проб

Правила и методы отбора проб – по СТБ 1036 и другим НД для данного вида продукции.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Стеклянную лабораторную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают 1 – 2 %-ным раствором двууглекислого натрия, азотной кислотой и затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтровальной бумагой с двууглекислым натрием, ополаскивают водопроводной и бидистиллированной водой, затем обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1 – 0,2 $см^3$ или четыре – шесть капель), нагревают на плитке при температуре от 300 до 350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре от 500 до 600 °С в течение 20 – 30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже 1 раза в две недели.

Подготовленные стаканчики хранят в эксикаторе или закрытыми калькой.

8.3 Подготовка электродов

8.3.1 Подготовка рабочего ртутно-пленочного электрода

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ) представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм и длиной от 5 до 7 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути механическим или электрохимическим способом.

Предварительно рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают в концентрированную азотную кислоту на 1 – 2 с. Тщательно промывают бидистиллированной водой и амальгамируют.

8.3.1.1 Механический способ амальгамирования электрода

Опускают часть серебряной проволоки от 1 до 2 мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее необходимо удалить мокрой фильтровальной бумагой или другим неамальгамированным рабочим электродом. Затем электрод промывают бидистиллированной водой.

8.3.1.2 Электрохимический способ амальгамирования электрода

Устанавливают в ячейку А анализатора типа ТА хлоросеребряный электрод сравнения (ЭС), неамальгамированный рабочий электрод и бюкс с насыщенным раствором азотнокислой ртути. В программе VALAB* выполняют команду «Программа/Электролиз». В появившуюся на экране таблицу вносят значение тока электролиза 2,5 мА и длительность времени электролиза 360 с. Выполняют команду «Начать накопление пленки».

Если текущее значение тока электролиза менее 2,5 мА (зависит от сопротивления хлоросеребряного электрода), необходимо увеличить время электролиза. Время электролиза t в секундах рассчитывают по формуле

$$t = \frac{900}{I_{тек}}, \qquad (1)$$

где $I_{тек}$ – текущее значение тока электролиза, мА.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении неамальгамированных участков на поверхности электрода.

Амальгамированный РПЭ следует хранить в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

Проверку работы РПЭ проводят согласно 9.2.

8.3.2 Подготовка к работе хлоросеребряного электрода сравнения

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

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

ЭС следует хранить в одномолярном растворе хлористого калия.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основные растворы с массовой концентрацией 100,0 мг/дм^3 металлов приготавливают:

а) из государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов ионов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см^3:

– основной раствор для определения свинца.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 стандартного образца состава раствора ионов свинца и доводят объем до метки бидистиллированной водой, подкисляя при этом концентрированной азотной кислотой до значения pH, равного 3;

– основной раствор для определения олова.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 стандартного образца состава раствора ионов олова и доводят объем до метки соляной кислотой концентрации 3 моль/дм^3;

б) из ГСО состава растворов ионов с аттестованными концентрациями элементов 10,0 мг/см^3:

– основной раствор для определения свинца.

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 1,0 см^3 стандартного образца состава раствора ионов свинца, доводят объем до метки бидистиллированной водой, подкисляя концентрированной азотной кислотой до значения pH, равного 3.

Примечание – Рекомендуется использовать требования инструкции по применению ГСО;

---

* VALAB – программа, предназначенная для проведения вольтамперометрического анализа на анализаторах типа ТА производства ООО "НПП Техноаналит".

в) из солей металлов по ГОСТ 4212:

– основной раствор для определения свинца.

Навеску азотнокислого свинца (0,1600 ± 0,0005) г, предварительно высушенную при температуре от 105 до 110 °С до постоянного веса, переносят в мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3. Колбу заполняют на 1/3 объема бидистиллированной водой и растворяют навеску соли. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой, подкисляя концентрированной азотной кислотой до значения pH, равного 3;

– основной раствор для определения олова.

Навеску металлического олова в количестве (0,1000 ± 0,0005) г растворяют в стаканчике при слабом нагревании в 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты с добавлением 2,0 см^3 перекиси водорода. Раствор переносят в мерную колбу объемом 1000 см^3, добавляют еще 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.2 Контрольные растворы с концентрацией свинца 10,0; 5,0; 1,0 мг/дм^3 готовят разведением основных растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2 с добавлением концентрированной азотной кислоты до значения pH, равного 3.

Таблица 2 – **Приготовление контрольных растворов свинца**

Концентрация основного раствора, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация контрольного раствора, мг/дм^3	Срок хранения, дн
100,0	5,00	50,0	10,00	30
100,0	2,50	50,0	5,00	30
100,0	0,50	50,0	1,00	15

8.4.3 Контрольный раствор олова с концентрацией 10,0 мг/дм^3 готовят разведением основного раствора олова с концентрацией 100,0 мг/дм^3, для чего в колбу объемом 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 основного раствора и доводят объем до метки раствором соляной кислоты 3,0 моль/дм^3.

8.4.4 Фоновый раствор для определения содержания свинца (раствор лимонной кислоты с концентрацией 0,3 моль/дм^3)

Навеску (14,41 ± 0,01) г лимонной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, заполняют на 1/3 объема бидистиллированной водой и растворяют. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

8.4.5 Фоновый раствор для определения содержания свинца (раствор щавелекислого натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3)

Навеску (3,35 ± 0,01) г щавелекислого натрия переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3, заполняют на 1/3 объема бидистиллированной водой и растворяют. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

8.4.6 Фоновый раствор для определения содержания олова в присутствии свинца

1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты растворяют в 10 см^3 бидистиллированной воды.

8.4.7 Раствор хлористого калия с концентрацией 1,0 моль/дм^3

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

8.4.8 Раствор 3 %-ного марганцовокислого калия

Навеску (3,0 ± 0,01) г калия марганцовокислого переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, заполняют на 1/3 объема бидистиллированной водой, растворяют и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5 Предварительная подготовка проб

Диапазон определяемых концентраций свинца и олова указан в таблице 1.

Одновременно готовят три параллельные пробы.

8.5.1 Подготовка анализируемых проб для определения содержания Sn в присутствии Pb

Анализируемую пробу гомогенизируют. Навеску пробы массой 2 г помещают в проверенный на чистоту стаканчик или фарфоровый тигель, добавляют от 6 до 8 $см^3$ раствора разбавленной соляной кислоты (1:1) и от 0,02 до 0,03 $см^3$ 30 %-ной перекиси водорода. Выдерживают на электрической плитке или используют выпариватель печи ПДП при температуре не более 80 – 90 °С в течение 5 – 10 мин. Затем оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Пробу фильтруют через бумажный фильтр в мерный цилиндр или центрифугируют. Предварительно фильтр промывают разбавленной соляной кислотой (1:10) и доводят объем фильтрата (центрифугата) бидистиллированной водой до 10,0 $см^3$. Полученный раствор минерализата используют для определения олова в присутствии свинца. При необходимости разведения пробы из объема минерализата берут аликвоту и разводят в необходимой кратности. Рассчитывают объем разведенного минерализата, используемого в формуле (2) для расчета содержания определяемого элемента.

Примечание – При анализе концентрированного и сгущенного молока рекомендуется предварительно разбавить пробу бидистиллированной водой в пять – десять раз. К 2 $см^3$ разбавленного молока добавляют раствор разбавленной соляной кислоты (1:1) от 12 до 16 $см^3$ или концентрированной соляной кислоты от 6 до 8 $см^3$ и 30 %-ной перекиси водорода от 0,02 до 0,03 $см^3$. Далее проводят пробоподготовку, как описано выше.

8.5.2 Подготовка анализируемых проб для определения содержания свинца

Анализируемую пробу гомогенизируют. Навеску пробы массой 2 г помещают в проверенный на чистоту стаканчик или фарфоровый тигель, добавляют от 1 до 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают на плитке при температуре от 200 до 300 °С до полного прекращения выделения паров. Затем стаканчик с осадком помещают в муфельную печь при температуре от 450 до 500 °С. Выдерживают в муфеле в течение 30 – 60 мин. Если в образовавшейся золе есть обугленные частицы, то обработку золы азотной кислотой повторяют еще раз. Если зола белого или серого цвета, то подготовка пробы завершена.

Растворение полученной золы следует производить только после определения содержания олова в присутствии свинца по 9.3. Если содержание олова в присутствии свинца в пробе менее 50 мг/кг, то золу растворяют в 10 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Если содержание олова в присутствии свинца в пробе более 50 мг/кг, рекомендуется предварительно добавить в стаканчик с полученной по вышеописанному золой 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и досуха выпарить на плитке. Затем добавляют в стаканчик мерной пипеткой 10,0 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Полученный раствор используют для определения свинца. При необходимости минерализат следует развести по 8.5.1.

8.5.3 Контроль чистоты реактивов

Для проверки чистоты реактивов, используемых для подготовки проб по 8.5.1 и 8.5.2, реактивы вносят в чистый пустой стаканчик и далее поступают, как при подготовке проб.

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

8.6 Подготовка прибора

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

8.6.1 Установка параметров настройки

Диапазон измерения тока – ± 20 мкА.
Метод расчета пиков – по высоте.
Порядок фильтра – 2-й.
Порядок производной – выкл.
Авторазметка – вкл.

8.6.2 Подготавливают программу «Отмывка РПЭ» для отмывки стаканчиков и электродов, если в каталоге такая программа отсутствует. Параметры программы представлены на рисунке 1.

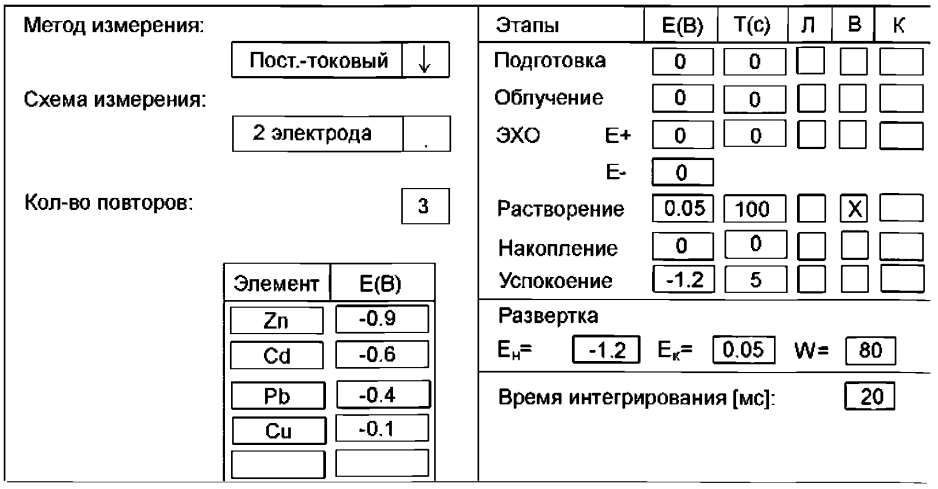

Рисунок 1 – **Программа «Отмывка РПЭ»**

8.6.3 Подготавливают (если в каталоге нет) программу «Определение Sn в присутствии Pb» для определения олова. Параметры программы представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – **Программа «Определение Sn в присутствии Pb»**

8.6.4 Подготавливают (если в каталоге нет) программу «Определение Pb» для определения свинца. Параметры программы представлены на рисунке 3.



Рисунок 3 – **Программа «Определение Pb»**

8.7 Отмывка стаканчиков и электродов

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

8.7.1 Из каталога готовых трасс загружают программу «Отмывка РПЭ» по 8.6.2.

8.7.2 Подготовленные по 8.3 РПЭ и ЭС устанавливают в анализатор. В стаканчики наливают от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, устанавливают в анализатор и запускают команду «Измерение/ Холостой опыт». Получают три вольтамперограммы. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому обработке не подлежит.

8.7.3 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

9 Определение содержания олова в присутствии свинца

9.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

9.1.1 Следует включить газ. Загружают программу «Определение Sn в присутствии Pb» по 8.6.3.

9.1.2 В стаканчики вносят от 10 до 11 см^3 бидистиллированной воды и 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и выполняют команду «Измерение/Холостой опыт».

9.1.3 Устанавливают масштаб вывода 0,25 – 0,50 мкА.

Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. При наличии на вольтамперограммах пиков олова содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды и повторяют измерение холостого опыта.

9.1.4 Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик олова.

Если пики олова присутствуют на уровне шумов, их следует измерить и учесть (включение «Учет холостого опыта»)

Дальнейшее измерение проводят в проверенных на чистоту стаканчиках.

9.2 Проверка работы ртутно-пленочного электрода методом «введено-найдено»

Проверку РПЭ проводят:

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допустимого значения;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пика олова.

9.2.1 В проверенные на чистоту стаканчики наливают от 10 до 11 $см^3$ бидистиллированной воды, 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. РПЭ, ЭС и стаканчики устанавливают в анализатор и включают газ.

9.2.2 Загружают программу «Определение Sn в присутствии Pb» по 8.6.3.

9.2.3 Выполняют команду «Измерение/Холостой опыт». Регистрируют вольтамперограммы холостого опыта в масштабе 0,25 мкА.

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

9.2.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик олова).

9.2.6 В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с.

Примечание – Продувание раствора азотом в течение 300 с для дезактивации растворенного кислорода необходимо проводить только один раз, при последующих измерениях в этом же растворе можно уменьшить время подготовки до 30 с.

9.2.7 Добавляют в стаканчики по 0,04 $см^3$ контрольного раствора олова концентрацией 10,0 $мг/дм^3$. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы (фон плюс контрольный раствор). Вид таблицы представлен на рисунке 4.

Объем аликвоты [$см^3$]:	1.000
Объем минерализата [$см^3$]:	1.000
Масса навески по каналам [г]:	
1 – [1.000] 2 – [1.000]	3 – [1.000]

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

Снимают вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 – 0,50 мкА, запустив команду «Пуск».

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

9.2.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик олова). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика олова.

9.2.10 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки контрольного раствора олова. Вид таблицы представлен на рисунке 5.

Элементы	*C* [$мг/дм^3$]	*V* [$см^3$]
Sn	10	0,04

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

Вносят в каждый стаканчик по 0,04 $см^3$ контрольного раствора олова концентрацией 10,0 $мг/дм^3$ и запускают измерение пробы с добавкой командой «Измерение/Проба с добавкой».

9.2.11 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика олова.

9.2.12 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пика олова включают «Учет холостого опыта». Если полученные значения концентрации олова входят в диапазон от 0,30 до 0,50 $мг/дм^3$, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,27 $мг/дм^3$ – полученная, 0,40 $мг/дм^3$ – введенная), проверку РПЭ необходимо повторить с новым фоновым раствором.

9.3 Выполнение измерений

Рекомендуется одновременно проводить анализ трех параллельных проб.

9.3.1 В проверенные на чистоту стаканчики наливают от 10 до 11 $см^3$ бидистиллированной воды и 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. РПЭ, ЭС и стаканчики устанавливают в анализатор и включают газ.

9.3.2 Загружают программу «Определение Sn в присутствии Pb».

9.3.3 Выполняют команду «Измерение/Холостой опыт». Регистрируют вольтамперограммы холостого опыта в масштабе 0,25 мкА.

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

9.3.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик олова).

9.3.6 В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с.

9.3.7 Добавляют в стаканчики от 0,2 до 0,5 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.1. Объем аликвоты зависит от концентрации олова, первую аликвоту следует вносить минимальную. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят значения параметров пробы: объем аликвоты – от 0,2 до 0,5 $см^3$, добавленной в каждый стаканчик; объем минерализата и массу навески – массу пробы, взятую для анализа и равную 2 г.

Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 – 0,50 мкА, запустив команду «Пуск».

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

9.3.9 Обрабатавают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик олова). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика олова.

9.3.10 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

На экране должна появиться таблица с рекомендуемыми компьютером параметрами добавки.

В появившейся на экране таблице изменяют при необходимости параметры добавки контрольного раствора олова.

В стаканчики с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки контрольного раствора олова в таком количестве, чтобы высота анодного пика элемента увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Следует вносить минимальную добавку не более 0,2 $см^3$, чтобы не изменить кислотность фонового раствора.

9.3.11 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), она должна быть увеличена, чтобы пик олова вырос в 1,5 – 2,5 раза. При этом необходимо вновь выполнить команду «Измерение/Проба с добавкой». В появившейся на экране таблице изменяют параметры добавки с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

9.3.12 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика олова.

9.3.13 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пика олова в присутствии свинца по 9.3.5 в появившуюся на экране таблицу включают «Учет холостого опыта». В результате получают три значения содержания олова в присутствии свинца в исходной пробе.

10 Определение содержания свинца

10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

10.1.1 Следует включить газ. Загружают программу «Определение Pb» по 8.6.4.

10.1.2 В стаканчики вносят от 10 до 12 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрацией 0,3 моль/$дм^3$ по 8.4.4. Стаканчики с внесенным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и выполняют команду «Измерение/Холостой опыт».

10.1.3 Устанавливают масштаб вывода 0,25 – 0,50 мкА.

Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. При наличии на вольтамперограммах пиков свинца содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды и повторяют измерение холостого опыта.

10.1.4 Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик свинца.

Если пики металла присутствуют на уровне шумов, то их следует измерить и учесть (включение «Учет холостого опыта»).

Дальнейшее измерение проводят в проверенных на чистоту стаканчиках.

Примечание – При анализе пробы на содержание свинца в качестве фонового раствора может быть использован 0,1 моль/дм^3 раствор щавелевокислого натрия. В этом случае в стаканчики вместо 10 – 12 см^3 раствора лимонной кислоты концентрацией 0,3 моль/дм^3 следует наливать 10 – 12 см^3 раствора щавелевокислого натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3.

10.2 Проверка работы ртутно-пленочного электрода методом «введено-найдено»

Проверку РПЭ необходимо проводить:

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных измерений свыше допустимого значения;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пика свинца.

10.2.1 В проверенные на чистоту стаканчики наливают от 10 до 12 см^3 раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/дм^3. РПЭ, ЭС и стаканчики устанавливают в анализатор и включают газ.

10.2.2 Загружают программу «Определение Pb».

10.2.3 Выполняют команду «Измерение/Холостой опыт». Регистрируют вольтамперограммы холостого опыта в масштабе 0,25 мкА.

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

10.2.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик свинца).

10.2.6 В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с по 9.2.6.

10.2.7 Добавляют в стаканчики по 0,04 см^3 контрольного раствора свинца концентрацией 10 мг/дм^3. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы (фон плюс контрольный раствор). Вид таблицы представлен на рисунке 6.

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

Рисунок 6 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба»**

Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 – 0,50 мкА, запустив команду «Пуск».

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

10.2.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик свинца). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика свинца.

10.2.10 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки контрольного раствора свинца. Вид таблицы представлен на рисунке 7.

Элементы	*C* [мг/дм^3]	*V* [см^3]
Pb	10	0,04

Рисунок 7 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба с добавкой»**

Вносят в каждый стаканчик по 0,04 см^3 контрольного раствора свинца концентрацией 10 мг/дм^3 и запускают измерение пробы с добавкой.

10.2.11 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана должна появится таблица со значениями потенциалов и токов пика свинца.

10.2.12 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пика свинца включают учет холостого опыта. Если полученные значения концентрации свинца входят в диапазон от 0,30 до 0,50 мг/дм^3, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 %, проверку РПЭ следует повторить с новым фоновым раствором.

10.3 Выполнение измерений

Рекомендуется одновременно проводить измерение трех параллельных проб.

10.3.1 В проверенные на чистоту стаканчики наливают 10 – 12 см^3 раствора лимонной кислоты концентрацией 0,3 моль/дм^3. РПЭ, ЭС и стаканчики устанавливают в анализатор и включают газ.

10.3.2 Загружают программу «Определение Pb».

10.3.3 Выполняют команду «Измерение/Холостой опыт». Регистрируют вольтамперограммы холостого опыта в масштабе 0,25 мкА.

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

10.3.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик свинца).

10.3.6 В текущей программе необходимо изменить время подготовки на 30 с.

10.3.7 Добавляют в стаканчики от 0,2 до 0,5 см^3 анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.2. Объем аликвоты зависит от концентрации свинца. Первую аликвоту следует вносить минимальную. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят значения параметров пробы: объем аликвоты – от 0,2 до 0,5 см^3, добавленной в каждый стаканчик; объем минерализата и массу навески – массу пробы, взятую для анализа и равную 2 г. Выполняют команду «Пуск». Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 – 0,50 мкА.

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

10.3.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пик свинца). В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика свинца.

10.3.10 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившейся на экране таблице при необходимости изменяют параметры добавки контрольного раствора свинца.

В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку контрольного раствора свинца в таком количестве, чтобы высота анодного пика элемента увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Следует вносить минимальную добавку не более 0,2 см^3, чтобы не изменить кислотность фонового раствора.

10.3.11 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), она должна быть увеличена, чтобы пик свинца вырос в 1,5 – 2,5 раза. При этом необходимо вновь выполнить команду «Измерение/Проба с добавкой». В появившейся на экране таблице следует исправить параметры добавки с учетом уже введенной и повторить регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

10.3.12 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы и обрабатывают их. В центре экрана должна появиться таблица со значениями потенциалов и токов пика свинца.

10.3.13 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах холостого опыта пика свинца включают «Учет холостого опыта». В результате получают три значения концентрации свинца в исходной пробе.

Примечание – Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых концентраций, необходимо разведение подготовленной к измерению пробы.

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

11 Обработка результатов анализа

11.1 Расчет содержания олова и свинца в пробе

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

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \quad (2)$$

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

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

$V_д$ – объем добавки контрольного раствора элемента, см^3;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой контрольного раствора, мкА;

m – навеска пробы, взятой для анализа, г;

$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3.

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

11.1.3 В результате измерений будет получено значение концентрации свинца по 10.3 и значение суммарной концентрации олова и свинца в пробе по 9.3.

11.1.4 Расчет содержания олова в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то необходимо учесть вклад свинца в найденную концентрацию олова. Для этого определяют разницу между концентрацией олова в присутствии свинца, полученной на фоне соляной кислоты, и концентрацией свинца, найденной на фоне лимонной кислоты (щавелевокислого натрия), где олово не проявляется.

Концентрацию олова рассчитывают по формуле

$$X_{Sn} = X - X_{Pb}, \quad (3)$$

где X_{Sn} – концентрация олова в пробе, мг/кг;

X – концентрация олова в присутствии свинца, найденная на фоне соляной кислоты, мг/кг;

X_{Pb} – концентрация свинца, найденная на фоне лимонной кислоты, мг/кг.

11.1.5 Расчет концентрации элементов при контроле чистоты реактивов по 8.5.3 проводится согласно 11.1.1 – 11.1.4.

11.1.6 Расчет концентрации элементов в анализируемой пробе с учетом чистоты реактивов проводится по разности концентраций по 11.1.1 и 11.1.5 (для свинца), 11.1.4 и 11.1.5 (для олова).

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

12 Оформление результатов анализа

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

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

Объект анализа	Определяемый элемент	Результаты параллельных измерений X' и X'', мг/кг	Средний результат анализа X, мг/кг	Расхождение между параллельными измерениями $X' - X''$, мг/кг	Норматив контроля сходимости d, мг/кг	Вывод по сходимости
1	2	3	4	5	6	7

12.2 В результате анализа получают три значения концентраций определяемого элемента.

Для расчета допускается использовать результаты двух измерений (более близких по значению), абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемого значения.

Рассчитывают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений концентрации X, мг/кг, по формуле

$$X = \frac{X' + X''}{2}, \quad (4)$$

где X' и X'' – концентрации элементов, мг/кг.

Вычисляют допустимое расхождение между параллельными измерениями d, мг/кг, подставляя полученное значение X в уравнения норматива контроля сходимости из таблицы 4:

$$d = 10^{\lg X - 0{,}603} \text{ – для олова;} \quad (5)$$

$$d = 10^{0{,}22X} \text{ – для свинца.} \quad (6)$$

Могут быть использованы значения, приведенные в таблице 5.

Если расхождение между параллельными измерениями не превышает допускаемого значения:

$$|X' - X''| \le d, \quad (7)$$

то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа, в противном случае анализ необходимо повторить с использованием вновь подготовленных проб по 8.5.

12.3 По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность (показатель точности) Δ, мг/кг, по формуле, с использованием уравнения из таблицы 1:

$$\Delta = 10^{0{,}912\lg X - 0{,}796} \text{ – для олова;} \quad (8)$$

$$\Delta = 10^{0{,}851\lg X - 0{,}534} \text{ – для свинца.} \quad (9)$$

Могут быть использованы численные значения, приведенные в таблице 5 ($K = \Delta$).

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

Результат анализа с учетом погрешности – $(X \pm \Delta)$, мг/кг, при P = 0,95. (10)

Значения содержания элемента в пробе и погрешности должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

12.5 Для сохранения результатов измерения их нужно поместить в «Архив».

13 Контроль качества результатов анализа

13.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости следует проводить по 12.2.

Оперативный контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

13.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости следует проводить по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях, X_a' и X_a'', мг/кг (например, двумя операторами в один день или одним оператором в два разных дня и т. д.). Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации X_a, мг/кг, по формуле

$$X_a = \frac{X_a' + X_a''}{2}. \quad (11)$$

Вычисляют допускаемое расхождение между результатами анализа D, мг/кг, подставляя X_a в выражение для норматива контроля воспроизводимости из таблицы 4:

$$D = 10^{0{,}893\lg X - 0{,}640} \text{ – для олова;} \quad (12)$$

$$D = 10^{0{,}956\lg X - 0{,}429} \text{ – для олова.} \quad (13)$$

Могут быть использованы численные значения, приведенные в таблице 5.

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

$$|X_a' - X_a''| \le D. \quad (14)$$

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

13.3 Контроль точности результатов анализа

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

13.3.1 В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов, по составу соответствующие пробам анализируемых объектов (например, ГСО проб консервированного мяса) по приложению А.

13.3.2 По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов и пробы этих объектов с добавкой ГСО состава раствора ионов определяемого элемента. К добавке предъявляется ряд требований:

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

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

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

Контроль проводят в этом случае по результатам анализов пробы до ($X_п$) и после ($X_{пд}$) введения добавки определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между найденной $X_д = X_{пд} - X_п$ и вводимой $C_д$ концентрацией добавки по абсолютной величине не должна превышать значений нормативов оперативного контроля погрешности (точности):

– при проведении внешнего контроля при P = 0,95

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K_д, \qquad (15)$$

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

($X_п$) – содержание определяемого элемента в пробе, мг/кг;

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

$K_д$ – норматив внешнего оперативного контроля погрешности, мг/кг, при P = 0,95;

– при проведении внутрилабораторного контроля при P = 0,90

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K'_д, \qquad (16)$$

где $K'_д$ – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, мг/кг, при P = 0,90.

Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием метода добавок рассчитывают по формулам:

– при проведении внешнего контроля при P = 0,95

$$K_д = \sqrt{(\Delta x_{пд})^2 + (\Delta x_п)^2}; \qquad (17)$$

– при проведении внутрилабораторного контроля при P = 0,90

$$K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(\Delta x_{пд})^2 + (\Delta x_п)^2}, \qquad (18)$$

где $\Delta X_{пд}$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой, мг/кг, рассчитывают по 12.3;

$\Delta X_п$ – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая исходной пробе, рассчитывают по 12.3.

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

Таблица 4 – **Нормативы оперативного контроля**

Норматив оперативного контроля	Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Вид зависимости нормативов оперативного контроля от концентрации элемента X, мг/кг
Норматив контроля сходимости – d при P = 0,95, n = 2	Для олова от 0,2 до 400	$\lg d = \lg X - 0{,}603$ $\lg D = 0{,}893 \lg X - 0{,}640$
Норматив контроля воспроизводимости – D при P = 0,95, n = 2	Для свинца от 0,1 до 5,0	$\lg d = 0{,}22X$ $\lg D = 0{,}956 \lg X - 0{,}429$

Таблица 5 – **Значения нормативов контроля качества результатов измерений при определении содержания олова и свинца в пробах консервированных продуктов методом ИВ**

Элемент	Характеристика (норматив)			
	X, мг/кг	*d*, мг/кг	*D*, мг/кг	*K* = Δ, мг/кг
Sn	0,50*	0,10	0,16	0,12
	1,00	0,19	0,30	0,21
	5,00	0,97	1,32	0,80
	10,00	1,90	2,50	1,40
	50,00	9,70	10,90	5,30
	100,0	19,40	20,50	9,40
	200,0	38,80	38,70	16,60
	300,0	58,20	56,10	23,20
	400,0	77,60	73,00	29,40
Pb	0,10	0,028	0,039	0,030
	0,20	0,055	0,078	0,059
	0,50	0,14	0,190	0,150
	1,00	0,28	0,39	0,29
	2,00	0,55	0,78	0,58
	3,00	0,83	1,16	0,86
	4,00	1,11	1,55	1,14
	5,00	1,38	1,94	1,42
* Между указанными значениями содержаний олова и свинца нормативы контроля точности можно экстраполировать линейно.				

Приложение А
(рекомендуемое)

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

Образцами для контроля точности являются пробы ГСО состава раствора ионов, по составу аналогичные пробам анализируемых объектов (например, ГСО проб консервированного мяса).

В этом случае расхождение между результатом анализа стандартного образца и аттестованным значением содержания элемента в нем должно удовлетворять условиям:

– при проведении внешнего оперативного контроля $P = 0,95$

$$|X - C_{ат}| \le K, \qquad (А.1)$$

где X – результат анализа стандартного образца, мг/кг;

$C_{ат}$ – аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

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

$$K = \Delta, \qquad (А.2)$$

где Δ – характеристика абсолютной погрешности, мг/кг, рассчитывают по 12.3;

– при проведении внутрилабораторного оперативного контроля $P = 0,90$

$$|X - C_{ат}| \le K_1, \qquad (А.3)$$

где K_1 – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (точности), мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_1 = 0,84\Delta. \qquad (А.4)$$

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

Приложение Б
(информационное)

Библиография

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

Ответственный за выпуск *И.А.Воробей*

Сдано в набор 15.08.2002 Подписано в печать 01.10.2002 Формат бумаги А4
Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,79 Усл. кр.- отт. 2,79 Уч.- изд. л. 2,06 Тираж экз. Заказ

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

gost.e-ecolog.ru