Методика внесена в Государственный Реестр
методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения
государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2004.01072

МУ 08-47/142

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ.
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ, СЕЛЕНА, МЫШЬЯКА и ЖЕЛЕЗА

взамен ***МУ 08-47/118***

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

№ 08-47/142

(взамен № 08-47/118)

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, селена, мышьяка и железа методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/142 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ, СЕЛЕНА, МЫШЬЯКА и ЖЕЛЕЗА

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, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 0,5 до 10000 включ.	*9*	*13*	*30*
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.			
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.			
Медь	От 0,1 до 200 включ.			
Селен	От 0,1 до 50 включ.			
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.			
Железо	От 20 до 2000 включ.			

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r**	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Цинк	От 0,5 до 10000 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,32 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.			
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.			
Медь	От 0,1 до 200 включ.			
Селен	От 0,1 до 50 включ.			
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.			
Железо	От 20 до 2000 включ.			

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

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

3 Дата выдачи свидетельства 19 января 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

_____Н.П.Пикула

"19" 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

"05" 02 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко

"19" 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

"19" января 2004 г.

МУ 08-47/142

взамен ***МУ 08-47/118***
(по реестру аккредитованной метрологической службы)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ, СЕЛЕНА, МЫШЬЯКА и ЖЕЛЕЗА

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"19" января 2004 г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/142) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди селена, мышьяка и железа методом инверсионной вольтамперометрии в пробах биологически-активных добавок (БАД):

БАД – источников преимущественно:

- углеводов и сахаров (кисели др.),
- пищевых волокон,
- водорастворимых витаминов,
- макро- и микроэлементов,

БАД – на растительной основе (сухие, жидкие), БАД на основе переработки морепродуктов,

БАД – бактериальные препараты, БАД, изготовленных в виде таблеток, капсул, гранул, растворов.

Методика позволяет определять массовые концентрации элементов в соответствующих диапазонах концентраций, представленных ниже и в таблице 1.

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	*Определяемые методом ИВ элементы*
0,001	***Cd***
0,005	
0,01	
0,05	
0,1	***Pb***
0,5	
1,0	***As***
5,0	
10,0	***Cu***
20,0	
50,0	
100,0	***Se***
200,0	
500,0	***Fe***
1000	
2000	
5000	***Zn***
10 000	

Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление (до пяти раз) подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема аликвоты анализируемой пробы. Если содержание элементов выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большего объема аликвоты анализируемой пробы или концентрирование путем увеличения времени электронакопления.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

ГОСТ 1973-73 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 29188.0-91 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4146-74 Реактивы. Калия пероксодисульфат. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174-77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4228-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 4456-75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин–N, N,N`,N`–тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магния нитрат. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

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

ГОСТ 29188.0-91 Изделия парфюмерно-косметические. Правила приемки, отбор проб, упаковка, маркировка, хранение.

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

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

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

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

ГОСТ Р 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 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	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 точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 0,5 до 10000 включ.	9	13	30
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.			
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.			
Медь	От 0,1 до 200 включ.			
Селен	От 0,1 до 50 включ.			
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.			
Железо	От 20 до 2000 включ.			

3.2 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.

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробы подвергаются пробоподготовке (мокрым озолением - для цинка, кадмия, свинца и меди; сухим озолением с добавками – для мышьяка и железа; УФ-облучением – для селена) с целью разложения органической составляющей матрицы и переводу определяемых элементов в раствор в электрохимически активную форму. Подготовленные пробы переводят в раствор подходящим раствором фонового электролита и подвергают измерению методом ИВ на разных электродах в зависимости от определяемых элементов.

Из гомогенной пробы БАД **берут отдельные навески** для определения массовых концентраций: цинка, кадмия, свинца и меди, железа и мышьяка, селена и проводят пробоподготовку и измерения.

Основные этапы анализа проб БАД методом ИВ представлены на рисунке 1.

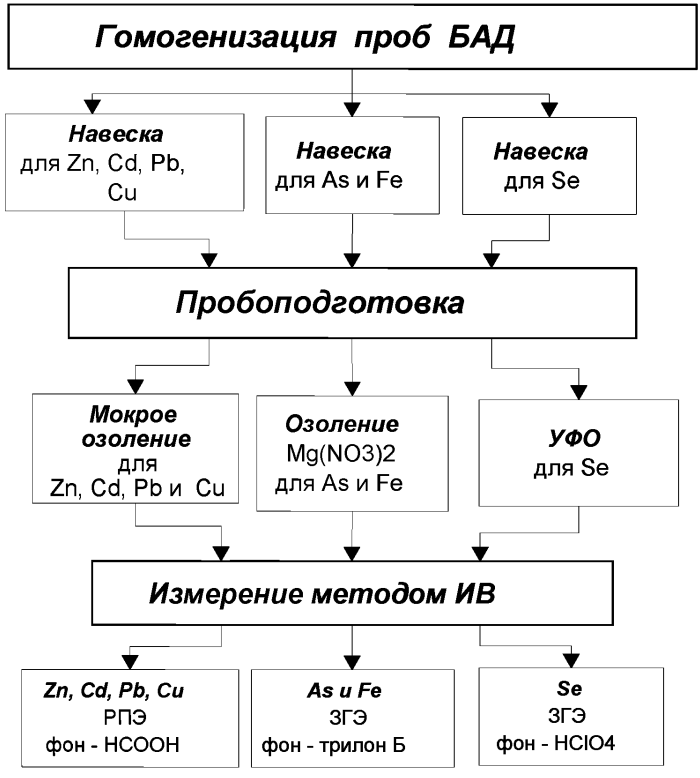


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб БАД методом ИВ

Метод ИВ измерений основан на способности элемента электрохимически или химически концентрироваться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал (анодный ток) элемента пропорционален его концентрации.

Массовые концентрации каждого элемента в измеряемых растворах и, соответственно, в анализируемых пробах определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

Общая схема выполнения измерения сигналов определяемых элементов методом ИВ представлена на рисунке 2.

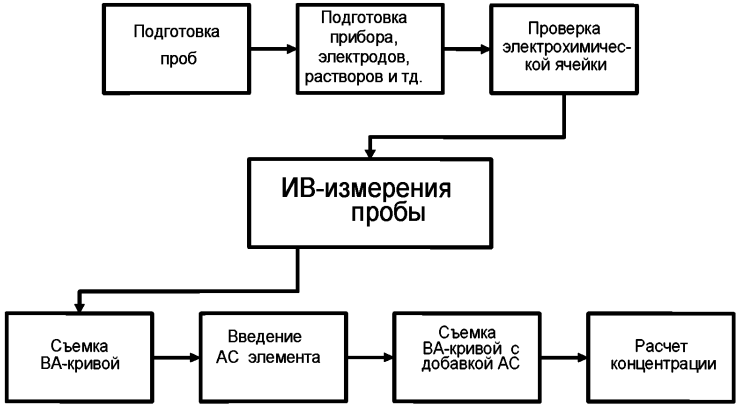


Рисунок 2. Общая схема измерений в методе ИВ

Цинк, кадмий, свинец, медь

Сущность методики выполнения измерений при определении массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди заключается в кислотной минерализации и прокаливании пробы БАД, переводе остатка в фоновой раствор – муравьиную кислоту и измерении сигналов методом ИВ. Процесс электроосаждения цинка, кадмия, свинца и меди из раствора подготовленной пробы на индикаторном ртутно-пленочном электроде проходит при потенциале электролиза, равном минус 1,4 В относительно хлорсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от минус 1,2 до 0,0 В. Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны (минус $0,9 \pm 0,1$) В; (минус $0,6 \pm 0,1$) В; (минус $0,4 \pm 0,1$) В; ($0,0 \pm 0,05$) В.

Мышьяк и железо

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений с линейной разверткой потенциала в постоянно-токовом режиме регистрации для мышьяка и в дифференциальном режиме (1-я производная) для железа в одном растворе пробы после ее предварительной подготовки (рисунок 1).

Растворение навески и окисление всех форм мышьяка до мышьяка (5+) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и пероксида водорода в присутствии солей магния. После упаривания раствора осадок помещают в муфельную печь и прокаливают при 450 ^{0}С для сжигания органических веществ. Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток восстановителя и серной кислоты удаляют кратковременным нагреванием в му-

фельной печи. Осадок, содержащий мышьяк (3+) и железо (3+), растворяют в растворе фонового электролита - растворе трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 (pH 3,5 - 4,5).

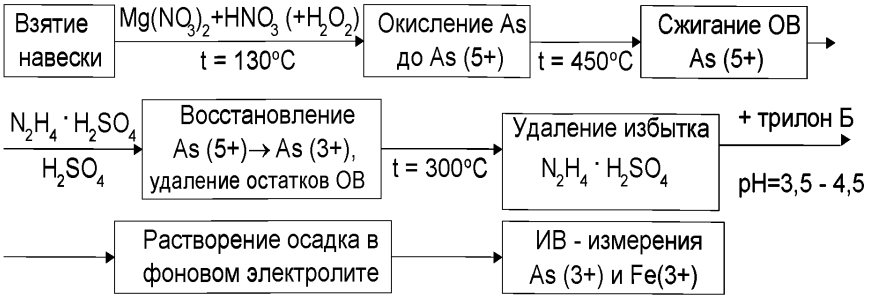


Рисунок 3. Основные этапы анализа проб БАД при определении массовой концентрации мышьяка и железа

Из полученного раствора мышьяк (3+) накапливается в виде мышьяка (0) на золото-графитовом электроде в течение заданного времени электролиза 30 – 60 с при потенциале минус 1,0 В, а железо (3+) переходит в железо (2+). В процессе электрорастворения при линейном изменении потенциала в положительную сторону мышьяк (0) с поверхности электрода переходит в мышьяк (3+): As(0) --> As(3+), а железо в режиме производной окисляется Fe(2+)--->Fe(3+). Потенциал анодного пика железа находится в интервале от минус 0,15 до минус 0,20 В, а мышьяка в интервале от 0,0 В до минус 0,10 В относительно хлорсеребряного электрода при pH 3,5 – 4,5.

Селен

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

Подготовка проб БАД состоит из трех стадий:

1 **Химическое растворение пробы**;
2 **Фотоокисление** всех форм селена до селена (4+) или до селена (6+) в слабокислой или нейтральной среде в присутствии пероксида водорода; одновременно удаляются остатки органических веществ.
3 **Фотовосстановление** селена (6+) до селена (4+) при подщелачивании пробы в том же стаканчике до значений pH 8 -10 при ультрафиолетовом (УФ) облучении пробы в течение 40 – 60 мин.

Электроактивной формой для ИВ-измерений является селен в степени окисления (+4); электронакопление проводится на золотографитовом электроде (ЗГЭ) в форме селена (0); аналитический сигнал на вольтамперной (ВА) кривой получают в результате электрохимической реакции Se(0) → Se(4+) на фоне хлорной кислоты концентрации 0,05 - 0,30 моль/дм^3.

Потенциал анодного пика селена на фоне хлорной кислоты находится в диапазоне от 0,85 В до 0,95 В относительно хлорсеребряного электрода.

Мешающее влияние нитрит-ионов, хлорид-ионов (более 100,0 мг/дм^3), бромид-ионов (более 8,0 мг/дм^3), а также других лигандов, вызывающих растворение золота

с электрода и маскирующих пик селена, устраняется приемом смены электролита в стадии анодного растворения селена с ЗГЭ.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Соединения селена, мышьяка ядовиты, поэтому хранить их следует в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении аттестованных смесей. С легколетучими соединениями селена (SeH_3, селен-органическими соединениями) работать только в вытяжном шкафу.

5.1.3 При выполнении пробоподготовки с использованием ультрафиолетового облучения работать в вытяжном шкафу, защищая глаза очками по ГОСТ 27570.32.

5.1.4 Металлическую ртуть (не более 1 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

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

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

5.1.7 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.2 Требования к квалификации исполнителя

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативной документации для данного вида БАД, например, ГОСТ 29188.0 или ГОСТ 26313.

Для анализа одновременно используют две параллельных пробы.

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

При выполнении измерений используют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Полярограф (ПУ или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром [1];

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (использование по приложениям Б, В, Г);

Допускается использование другого оборудования и приборов, позволяющих воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 Электрохимическая ячейка, входящая в комплекс вольтамперометрический СТА в состав которой входят:

- электроды:
  - * индикаторный электрод – золото-графитовый на основе графитового (при определении селена, мышьяка и железа);
  - ▪ индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 20 мкм и рабочей поверхностью 0,03 - 0,2 $см^3$ (при определении цинка, кадмия, свинца и меди);
  - * электрод сравнения - хлорсеребряный (х.с.э.) с сопротивлением не более 3,0 кОм.
  - * для трехэлектродной ячейки – вспомогательный электрод - хлорсеребряный (х.с.э.) с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250 ± 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 пипеточные типа ДП-1-5-4; ДП-1-40-200; ДП-1-200-1000 или другого типа с дискретностью установки доз 1,0 – 2,0 мкл и погрешностью не более 5%.

7.1.6 Магнитная мешалка типа ММ4 (Польша) или другая подобного типа, стержень магнитной мешалки.

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 ^{0}С до 600 ^{0}С с погрешностью ± 25 ^{0}С;

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

7.1.9 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150 или [3].

7.1.10 Источник УФ-облучения: ртутная кварцевая лампа среднего давления (типа ДРТ-230) с охлаждением;

или ртутная кварцевая лампа низкого давления типа ДРФК-20У3, используемая в фотоминерализаторе ФМ-20-2 (изготовитель АОЗТ “Электрум”, г. Томск).

7.1.11 Щипцы тигельные [4].

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

7.2.3 Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 (ИСО 1775).

7.2.4 Стаканчики: стеклянные или кварцевые стаканчики вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 $см^3$;

7.2.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.6 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.7 Крышки-дефлегматоры для стаканчиков из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 - 35 мм, высотой 20 - 25 мм.

7.2.8 Сборник для отработанных растворов.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца, меди, мышьяка, железа и селена с относительной погрешностью не более 1 % при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 10,0 мг/см^3.

Например, Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов:

- цинка ГСО 7256-96, ГСО 7471-98; ГСО 7470-98 и др.;
- кадмия ГСО 7472-98, ГСО 6070-96 и др.;
- свинца ГСО 7252-96, ГСО 7012-96 и др.;
- меди ГСО 7255-96, ГСО 7098-96 и др.;
- мышьяка ГСО 7264-96, ГСО 7143-96 и др.;
- железа ГСО 7476-98, ГСО 8034-98 и др.;
- селена ГСО 7340-96, ГСО 7341-96 и др..

7.3.2 Оксид мышьяка (III) по ГОСТ 1973.

7.3.3 Железо треххлористое, 6-водное, $FeCl_3 \cdot 6\ H_20$, по ГОСТ 4147, х.ч.

7.3.4 Цинк сернокислый по ГОСТ 4174.

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

7.3.6 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.7 Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

7.3.8 Кислота селенистая по ГОСТ 11081.

7.3.9 Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

7.3.10 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.11 Стандартный образец состава раствора ионов золота (ГСОРМ-14) ГСО 3398-90П концентрации 0,10 мг/см^3 (100 мг/дм^3).

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

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

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

7.3.15 Кислота хлорная [5].

7.3.16 Пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

7.3.17 Магния оксид по ГОСТ 4526, ч.д.а (или магния нитрат по ГОСТ 11088, ч).

7.3.18 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, ч или ч.д.а.

7.3.19 Аммиак водный по ГОСТ 3760, х.ч.

7.3.20 Соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная (трилон Б) [6] или по ГОСТ 10652, х.ч..

7.3.21 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228, ч.д.а..

7.3.22 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 (сода пищевая).

7.3.23 Вода бидистиллированная [7] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3,0 см^3 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 дм^3 дистиллированной воды).

7.3.24 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.25 Калий хлористый [8].

7.3.26 Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

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

7.3.28 Бумага индикаторная универсальная pH (1 - 14).

7.3.29 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

7.3.30 Бумага масштабно-координатная.

7.3.31 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

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

8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- 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 ± 22) В.

8.2 Конкретные условия регистрации аналитических сигналов определяемого элемента приведены в разделах 9,10 настоящей методики.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку полярографа (ПУ-1 и др.) или вольтамперометрических анализаторов (типа СТА и др.) самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора согласно таблице 2.

Таблица 2 – Задаваемые режим работы прибора при определении массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, селена, мышьяка и железа в биологически активных добавках методом инверсионной вольтамперометрии

Условия определения	*Определяемый элемент*			
	Zn, Cd, Pb, Cu	***Se***	***As***	***Fe***
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-1,4	-0,2 ... -0,4	-1,0	-1,0
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	-1,2	+0,2	-0,6	-0,6
Конечное напряжение развертки, В	+0,15	+ 1,2	+0,6	+0,6
Потенциал очистки электрода (дорастворения примесей), В	+0,10	+ 1,2	+0,6	+0,6
Время очистки, с	20	30	20	30
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50…100	50…60	50	50
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода), А/мм	$1 \cdot 10^{-10} ... 1 \cdot 10^{-9}$			
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	20…180	15…60	100 …200	30
* Для определения железа устанавливают дифференциальный режим работы (1-я производная)				

9.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 - 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С - 450 °С в течение 5 - 10 мин.

Для УФ-облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом: стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в фотоминерализатор протирают наружные стенки стаканчика ватой, смоченной чистым этиловым спиртом. Периодически (1 раз в месяц) протирают спиртом поверхность кварцевой ртутной лампы в фотоминерализаторе.

После проведения анализа стаканчики тщательно протирают фильтром с сухой питьевой содой, ополаскивают водопроводной водой, бидистиллированной водой и прокаливают в муфельной печи или комплексе пробоподготовки при температуре 400 °С – 450 °С в течение 20 мин. Прозрачные кварцевые стаканчики, предназначенные для проведения УФ облучения, прокаливают при температуре не выше 300 °С. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

При определении *Zn, Cd, Pb* и *Cu* кварцевые стаканчики протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем 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 стаканчиков их прокаливают при температуре 500 °С – 600 °С в течение 10 -15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс » (при закрытой крышке).

9.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного золото-графитового электрода (ЗГЭ)

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм.

9.3.1.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором 0,1 моль/дм^3 серной кислоты (около 10 см^3) помещают в электрохимическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при минус 1,0 В) и анодную (при 1,2 В) поляризацию попеременно через 1 - 2 с в течение 100 – 200 с.

9.3.1.2 Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу наносят на рабочую поверхность электрода золотую пленку электрохимически из раствора хлористого золота ($AuCl_3$). Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют на стаканчик (бюкс) с раствором хлористого золота (около 10 см^3) концентрации 100,0 мг/дм^3. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 300 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,4 В в течение 300 с (без перемешивания рас-

твора). После чего ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна пленка золота желтого цвета.

9.3.1.3 После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не протирают, а ополаскивают только бидистиллированной водой и проводят электрохимическую очистку по 9.3.1.1.

9.3.2 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной 10 -20 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 удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием в бюкс со ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении не амальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

После проведения анализа рабочую поверхность электродов ополаскивают бидистиллированной водой. РПЭ хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

9.3.3 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый хлорсеребряный электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 48 час для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в раствор хлорида калия с концентрацией 1 моль/$дм^3$.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Приготовление растворов для выполнения измерений при определении массовых концентраций **цинка, кадмия, свинца и меди**

9.4.1.1 Основные растворы, содержащие по 100,0 мг/$дм^3$ цинка, кадмия, свинца и меди, следует готовить одним из двух способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/$см^3$

В мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вводят с помощью мерной пипетки по 5,0 $см^3$ стандартного образца состава цинка, кадмия, свинца и меди (каждого элемента в отдельную колбу) и доводят объемы до метки бидистиллированной водой. Следует использовать инструкцию по применению ГСО.

б) Приготовление из солей элементов по ГОСТ 4212 (в отсутствии ГСО)

На аналитических весах взвешивают с точностью до 0,0002 г навески соответствующих солей согласно таблице 3а. В мерные колбы вместимостью 1000 $см^3$ количественно переносят навески солей соответствующих элементов; добавляют с помощью мерной пипетки, рекомендуемое в таблице 3а количество требуемой концентрированной кислоты и примерно 300 $см^3$ бидистиллированной воды, растворяют навески солей элементов; растворы в колбах доводят до меток бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2 % отн.

Таблица 3а - Массы навесок реактивов для приготовления основных растворов

Реактив	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Добавляемое количество кислоты, $см^3$
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4398	---	0,5 H_2SO_4 конц.
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	0,2281	---	0,5 H_2SO_4 конц.
$Pb\ NO_3\ _2$	0,1600	Высушивают при 105 °С	1,0 HNO_3 конц.
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,3929	---	1,0 H_2SO_4 конц.

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

9.4.1.2 Аттестованные смеси АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 1,0 и 0,5 мг/$дм^3$ каждого элемента готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой согласно таблице 3б. Подкисление растворов до pH 3 проводят соляной кислотой. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3б - Приготовление аттестованных смесей ***цинка, кадмия, свинца и меди***

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/$дм^3$	Объем, отбираемый для приготовления АС, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленной АС, мг/$дм^3$	Обозначение раствора АС	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100,0	5,00	50,0	10,00	АС-1	2,0
10,0	5,00	50,0	1,00	АС-2	2,5
10,0	2,50	50,0	0,50	АС-3	3,0

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней.

9.4.1.3 Раствор муравьиной кислоты – фоновый электролит (при использовании анализаторов с УФ-облучением пробы) – готовят непосредственно в процессе проведения ИВ измерений.

Для этого в кварцевый стаканчик для ИВ измерений помещают 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

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

Навеску $(7,46 \pm 0,01)$ г хлорида калия переносят в мерную колбу объемом 100,0 $см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

9.4.1.5 Раствор хлорида натрия концентрации 1,0 моль/$дм^3$

Навеску $(5,8 \pm 0,01)$ г хлорида натрия переносят в мерную колбу объемом 100,0 $см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

9.4.2 Приготовление растворов для выполнения измерений при определении массовых концентраций ***мышьяка и железа***

9.4.2.1 Основным раствором является государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением концентрации 100 мг/$дм^3$.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

Приготовление раствора мышьяка (3+) с концентрацией 100 мг/дм^3 из оксида мышьяка As_2O_3 (согласно ГОСТ 4212)

На аналитических весах берут навеску 0,1320 г оксида мышьяка, переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, растворяют в 15,0 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрации 2,0 моль/дм^3, нейтрализуют раствором соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3 и доводят объем раствора бидистиллированной водой до метки.

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

Таблица 3в - Приготовление аттестованных смесей мышьяка

Исходный раствор для приготовления АС ***As***, мг/дм^3	Отбираемый объем, для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-2
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-3

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней.

9.4.2.3 Основным раствором является ГСО состава растворов ионов железа с аттестованным значением концентрации 1000 мг/дм^3.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора железа (3+), а также при проведении серийных анализов проб возможно приготовление раствора железа (3+) с концентрацией 1000,0 мг/дм^3 из хлорида железа.

Навеску 4,830 г $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, растворяют в воде с добавлением 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и при перемешивании разбавляют бидистиллированной водой до метки. Содержание железа (3+) в растворе устанавливают гравиметрически или титриметрически.

9.4.2.4 Аттестованные смеси АС-1 и АС-2 с содержанием 500,0 и 100,0 мг/дм^3 готовят соответствующим разбавлением растворов в мерных колбах, вместимостью 25 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 3 г.

Таблица 3г - Приготовление аттестованных смесей железа

Исходный раствор для приготовления АС ***Fe***, мг/дм^3	Отбираемый объем, для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС
1000,0	12,50	25,0	500,0	АС-1
1000,0	2,5	25,0	100,0	АС-2
100,0	12,5	25,0	50,0	АС-3

Раствор АС-1 устойчив в течение 60 дней, а АС-2 и АС-3 - 30 дней.

9.4.2.5 Рабочий раствор хлорида золота для приготовления ЗГЭ хранят в бюксах с притертыми крышками в темном месте для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

9.4.2.6 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки графитового готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

Навеску 8,0 г натрия гидроокиси растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3, затем доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

Навеску 4,0 г натрия гидроокиси растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3, затем доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 16,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.2.10 Рабочий раствор нитрата магния ($Mg(NO_3)_2$) концентрации 0,2 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов:

1) В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску нитрата магния массой 2,96 г, взятую с точностью до 0,01 г, растворяют бидистиллированной водой с добавлением 1 - 2 капель концентрированной азотной кислоты.

2) Навеску оксида магния (*MgO*) массой 0,80 г, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и, после растворения, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.2.11 Рабочий раствор трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3

1) Фиксанал 0,1 Моль-эквивалент массой 18,6 г разводят бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3;

2) Навеску трилона Б массой 9,30 г, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в теплой бидистиллированной воде, охлаждают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.3 Приготовление растворов для выполнения измерений при определении массовых концентраций ***селена***

9.4.3.1 Основным раствором селена является государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов селена с аттестованным значением концентрации 1000,0 мг/дм^3 (например, ГСО 6076).

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора селена, а также при проведении серийных анализов проб возможно приготовление раствора селена (4+) с концентрацией 1000,0 мг/дм^3 из селенистой кислоты (согласно ГОСТ 4212).

Для этого на аналитических весах берут навеску 1,633 г селенистой кислоты с точностью 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3, добавляют 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Исходный раствор селена концентрации 1000,0 мг/см^3 устойчив в течение трех месяцев.

9.4.3.2 Аттестованные смеси АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 100,0; 10,0 и 5,0 мг/дм^3 селена готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 и 25,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 3д. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3д - Приготовление аттестованных смесей (АС) ***селена***

Концентрация исходного раствора для приготовления АС ***Se***, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС
1000,0	5,00	50,0	100,0	АС-1
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-2
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-3

АС-1 устойчив в течение 6 месяцев, АС-2 - 30 дней; АС-3 - 15 дней.

9.4.3.3 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота с концентрацией 100,0 мг/дм^3. Рабочий раствор золота хранят в бюксах с притертыми крышками в темном месте для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

9.4.3.4 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Для этого в мерную 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.

9.4.3.5 Хлорная кислота, разбавленная (1:1)

В колбу с притертой пробкой вносят цилиндром 100,0 см^3 хлорной кислоты, добавляют 100,0 см^3 бидистиллированной воды и перемешивают.

9.4.3.6 Раствор фонового электролита – раствор хлорной кислоты концентрации 0,10 - 0,15 моль/дм^3

В мерную колбу на 100,0 см^3 вносят пипеткой 4,0 см^3 хлорной кислоты, разбавленной (1:1), и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.4.3.7 Азотную кислоту (марки х.ч.) рекомендуется перегонять. Концентрация перегнанная (при температуре 120 ^{0}С) азотной кислоты должна быть не менее 9,0 моль/дм^3.

9.5 Подготовка проб БАД к ИВ измерению

Для получения гомогенизированной средней пробы 5 -10 таблеток БАД растирают в фарфоровой ступке и отбирают пробы по ГОСТ 26313.

Для анализа берут две параллельных и одну холостую пробы или две параллельных и одну резервную пробы.

9.5.1 Подготовка проб БАД для выполнения измерений при определении массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди

Способ подготовки проб БАД заключается в проведении минерализации путем сочетания "мокрого" и "сухого" озоления. "Мокрая" минерализация проб с помощью азотной кислоты и пероксида водорода позволяет эффективно окислить органическую матрицу, а кроме того удалить хлорид-ионы из раствора, чтобы предотвратить улетучивание хлоридов металлов в дальнейшем при "сухой" минерализации.

На аналитических весах берут навески средней гомогенизированной пробы от 0,050 до 1,000 г с точностью до 0,0002 г (величина навески зависит от концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пробе).

В чистые кварцевые стаканчики вместимостью 20 - 25 $см^3$ помещают навески анализируемой пробы. Сухие навески пробы смачивают бидистиллированной водой так, чтобы навески пробы были смочены полностью.

Затем пробы обрабатывают, добавляя в каждый стаканчик по 2,5 - 3,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты. Стаканчики с пробами нагревают на электроплитке или в печи «Темос-Экспресс» при температуре 120 °С - 150 °С до влажного осадка. Повторно обрабатывают пробы, добавляя в каждый стаканчик по 2,0 - 2,5 $см^3$ азотной кислоты и 1,5 - 2,0 $см^3$ пероксида водорода порциями по 0,5 $см^3$. Стаканчики помещают в муфельную печь с регулируемой температурой (или в печи «Темос-Экспресс» с закрытой крышкой) и при температуре (450 ± 5) ^{0}С и выдерживают 30 мин. Стаканчики с образовавшейся золой вынимают из муфеля.

Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют обработку пробы в каждом стаканчике азотной кислотой (1,5 $см^3$) с добавлением пероксида водорода (1,5 $см^3$) порциями по 0,5 $см^3$. Повторно помещают стаканчики с пробой в муфельную печь и выдерживают при температуре 450 ^{0}С еще в течение 20 – 25 мин. Стаканчики вынимают из муфеля.

В том случае, если зола однородна, белого, серого или рыжеватого цвета, стаканчики (тигли) с золой охлаждают до комнатной температуры. В каждом стаканчике растворяют осадок, для этого добавляют по 1,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 6,0 моль/$дм^3$ при перемешивании и нагревании до температуры 60 °С – 80 °С. Пробы упаривают при температуре 100 °С - 120 °С до влажных солей (не досуха !) и добавляют по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды в каждый стаканчик.

Из полученного минерализата ($V_{мин.}$ = 10,0 $см^3$) для ИВ измерения отбирают аликвоту соответствующего объема ($V_{ал.}$). Объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе и равен, как правило, от 0,1 $см^3$ до 2,0 $см^3$.

9.5.2 Подготовка проб БАД для выполнения измерений при определении массовых концентраций мышьяка и железа

На аналитических весах берут навески средней гомогенизированной пробы от 0,10 г до 0,20 г с точностью до 0,0002 г (величина навески зависит от концентрации мышьяка и железа в пробе).

Пробы помещают в чистые кварцевые стаканчики, добавляют в каждый стаканчик по 1,5 – 2,0 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$ или по 0,020 г сухого оксида магния; а также по 4,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ пероксида водорода, накрывают крышками с вогнутым дном (дефлегматорами) и осторожно нагревают на плитке или в комплексе пробоподготовки "Темос-Экспресс" при температуре 80 °С – 100 °С в течение 0,5 час. Крышки снимают, обмывают водой.

Упаривают раствор в стаканчиках при температуре 130 °С – 135 °С до 1/3 первоначального объема. Добавляют в каждый стаканчик по 2,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, по 1,0 $см^3$ пероксида водорода и снова упаривают (до 1/3 объема). Эту обработку повторяют еще раз, затем растворы упаривают досуха.

Стаканчики с остатком помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», нагретую(ый) до (450 ± 5) ^{0}С и прокаливают в течение 5 мин. Если после первого прокаливания в осадке будут присутствовать несгоревшие частицы (иногда стаканчик черный), то осадок в каждом стаканчике снова обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода, как указано выше, и снова прокаливают в муфельной печи не более 5 мин.

К слегка охлажденному белому осадку добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты (омывая стенки стаканов) и несколько кристаллов сернокислого гидразина (около 0,005 г).

Стаканчики помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и при температуре 300 °С – 330 °С проводят восстановление мышьяка и "отдымляют" полностью серную кислоту.

К сухому белому остатку в каждом стаканчике добавляют 2, 0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и доводят объем раствора бидистиллированной воды до объема 10 $см^3$. Измеряют индикаторной бумажкой pH раствора. Величина pH должна быть от 3,5 до 4,5.

Пробы готовы к измерению.

9.5.3 Подготовка проб БАД для выполнения измерений при определении массовой концентрации селена

Подготовка проб БАД для определения массовой концентрации всех форм селена состоит из трех стадий:

1) химическое растворение пробы;
2) фотоокисление всех форм селена до селена (4+) или до селена (6+) и остатков растворимых органических веществ в слабокислой или нейтральной среде в присутствии пероксида водорода;
3) фотовосстановление селена (6+) до селена (4+) при подщелачивании пробы в том же стаканчике до значений pH от 8 до 10 при ультрафиолетовом (УФ) облучении пробы в течение 60 – 90 мин.

9.5.3.1 Подготовка проб БАД для выполнения измерений при определении массовой концентрации селена (общего)

На аналитических весах берут навески гомогенизированной средней пробы 0,100 - 0,200 г с точностью до 0,0002 г (величина навески зависит от концентрации селена в пробе).

Химическое растворение пробы

В чистые кварцевые стаканчики, предварительно проверенные на чистоту, вносят по 0,1 - 0,2 г гомогенизированной пробы, слегка смачивают бидистиллированной водой. Добавляют в каждый стаканчик по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, а затем нагревают на плитке или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 120 °С – 125 °С. После завершения реакции в каждый стаканчик добавляют по 0,5 $см^3$ пероксида водорода и продолжают нагревать при этой же температуре 15 – 20 мин.

Если пробы плохо растворились, то добавляют в каждый стаканчик еще по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по 0,5 $см^3$ пероксида водорода. (Полное растворение пробы происходит не всегда). В полученный влажный осадок добавляют 10 – 15 $см^3$ бидистиллированной воды и снова выпаривают до влажного осадка при температуре 150 °С для удаления следов окиси и закиси азота.

Тщательно омывают стенки стаканчиков небольшим количеством бидистиллированной воды, стеклянной палочкой снимают осадок со стенок стаканчиков. Полученный раствор из каждого стаканчика отфильтровывают через фильтр (желтая, зеленая лента) в мерные колбы объемом 50,0 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой.

Пипеткой или дозатором отбирают аликвоты из полученного раствора объемом 1,0 – 10,0 $см^3$ и вносят в чистые кварцевые стаканчики (две параллельные и одна резервная пробы), доводят объем в стаканчиках бидистиллированной водой до 10 $см^3$. Величина pH полученного раствора должна быть в интервале значений от 3 до 4. Добавляют в каждый стаканчик по 0,02 $см^3$ пероксида водорода.

Фотоокисление

В стаканчики помещают стержни магнитной мешалки, сверху прикрывают стеклянными крышками с вогнутным дном (дефлегматорами). Стаканчики с пробами помещают в фотоминерализатор. Облучают в течение 60 мин для разрушения растворенных органических веществ и селеноорганических соединений.

Фотовосстановление

Для фотовосстановления ионов селена (6+) в ионы электроактивного селена (4+) выполняют следующие операции:

- вынимают стаканчики из фотоминерализатора, измеряют величину pH универсальной индикаторной бумагой и добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до величины pH от 8 до 10;
- снова ставят стаканчики для УФ облучения на 60 мин (или более);
- вынимают стаканчики из фотоминерализатора, добавляют по 1,0 $см^3$ разбавленной хлорной кислоты (1:1), смывая с крышек капли конденсата в раствор пробы, и охлаждают пробу до комнатной температуры. Пробы готовы к измерению.

9.5.3.2 Подготовка проб БАД на содержание массовой концентрации неорганического селена

Для БАД, в состав которых входят только растительные элементы и концентрация селена (IV) составляет выше 4,0 мг/кг, возможен другой способ пробоподготовки: выщелачивание селенита раствором гидроксида натрия концентрации 1,0 моль/$дм^3$.

Для этого навески массой 0,200 - 0,400 г гомогенизированной пробы БАД, взвешенные с точностью до 0,0002 г, помещают в стаканчики и добавляют в каждый стаканчик раствор гидроокиси натрия концентрации 1,0 моль/$дм^3$ объемом 10,0 $см^3$. Закрывают дефлегматорами и нагревают на плитке или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 120 °С – 150 °С в течение 20 – 30 мин. Стаканчики вынимают и охлаждают до комнатной температуры. Содержимое стаканчиков фильтруют через бумажный фильтр (желтая лента) в мерные колбы объемом 50,0 $см^3$. Стаканчики и фильтры тщательно ополаскивают бидистиллированной водой. Объем в колбах доводят до метки бидистиллированной водой.

Из каждого стаканчика берут аликвоты объемом 1,0 – 5,0 $см^3$, вносят в чистые стаканчики и доводят объем в каждом до 10,0 $см^3$ бидистиллированной водой, pH

раствора должен иметь значение от 8 до 10. При необходимости доводят величину pH до нужного значения раствором гидроксида натрия концентрации 2,0 моль/дм^3.

Фотовосстановление

В стаканчики помещают стержни магнитной мешалки, сверху прикрывают стеклянными крышками. Стаканчики с пробами помещают в фотоминерализатор. Облучают в течение 90 мин для разрушения растворенных органических веществ и селеноорганических соединений.

Вынимают стаканчики из фотоминерализатора, добавляют по 1,0 см^3 разбавленной хлорной кислоты (1:1), смывая с крышек капли конденсата в раствор пробы, и охлаждают пробы до комнатной температуры. Пробы готовы к измерению.

9.6 Подготовку «холостой» пробы при определении концентрации всех элементов проводят аналогично анализу проб, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Измерения «холостой» пробы обязательно проводят при смене реактивов, посуды и т.д.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, селена, мышьяка и железа методом ИВ пробах биологически-активных добавок выполняют следующие операции ***на примере серийного полярографа*** (ПУ-1, РА-2 и др.):

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 9.1.

Режим работы вольтамперометрического комплекса СТА установить согласно приложения Б, В, Г.

10.1 Выполнение измерений для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди

10.1.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

10.1.1.1 Проверку на чистоту электрохимической ячейки (стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов) проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с используемым раствором фонового электролита после многократного ополаскивания стаканчиков бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов, электродов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элементов в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $4 \cdot 10^{-9}$А/мм), в условиях, указанных для определения искомых элементов.

10.1.1.2 В прокаленный в муфельной печи кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3, наливают 10 см^3 бидистиллированной воды и 0,1 - 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчик с полученным фоновым раствором помещают в электрохимическую ячейку, установленную на магнитную мешалку, совмещенную с УФ источником облучения.

10.1.1.3 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.1.1.4 Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-9}$ А/мм, и время электронакопления, равное 20 - 180 с.

10.1.1.5 Включают УФ источник, магнитную мешалку и проводят ультрафиолетовое облучение раствора при перемешивании в течение 300 с.

10.1.1.6 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита в течение 20 – 180 с при заданной чувствительности прибора при потенциале минус 1,4 В, при включенном УФ источнике.

10.1.1.7 По окончании электронакопления отключают УФ-источник и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,20 В до 0,15 В.

10.1.1.8 Останавливают потенциал при 0,15 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

10.1.1.9 Операции по 10.1.1.6 –10.1.1.8 повторяют 3 раза.

10.1.1.10 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемых элементов высотой менее 2 мм, стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика, заменяют фоновый электролит и повторяют операции по 10.1.1.2 -10.1.1.9.

10.1.1.11 Отключают электроды от прибора.

Примечание: Содержимое стаканчика (фоновый электролит) не выливают.

10.1.2 Выполнение измерений подготовленного раствора пробы

(для одновременного определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb, Cu)

Рекомендуется проводить измерения двух параллельных и одной резервной пробы БАД.

10.1.2.1 В стаканчик, проверенный на чистоту, вносят 0,1 - 2,0 $см^3$ анализируемой пробы.

10.1.2.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электрохимическую ячейку.

10.1.2.3 Включают УФ источник и проводят УФ облучение раствора при перемешивании в течение 300 с.

10.1.2.4 Проводят процесс электронакопления анализируемой пробы в течение 20 - 180 с при заданной чувствительности прибора при потенциале минус 1,4 В при перемешивании раствора.

10.1.2.5 По окончании электронакопления отключают УФ источник, магнитную мешалку и через 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,2 В до 0,15 В.

10.1.2.6 Останавливают потенциал при 0,15 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

10.1.2.7 Если высоты анодных пиков элементов будут превышать 200 мм, то либо изменяют чувствительность прибора, либо уменьшают время накопления или объем анализируемой пробы. Если высоты анодных пиков элементов будут меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электронакопления или увеличить объем анализируемой пробы.

10.1.2.8 Операции по 10.1.2.4 – 10.1.2.6 повторяют 3 раза в выбранных по 10.1.2.7 условиях.

10.1.2.9 Измеряют линейкой высоты анодных пиков определяемых элементов.

Сдвиг потенциалов пиков на полученных вольтамперограммах на величину 0,1 В в сторону положительных или отрицательных значений потенциалов не является аномальным.

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

Добавки АС могут быть разными для разных элементов, их следует вносить в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового электролита и избежать учета разбавления анализируемой пробы, согласно таблице 4.

Таблица 4 - Рекомендуемые условия измерений аналитических сигналов и величин добавок аттестованных смесей (АС) цинка, кадмия, свинца и меди при выполнении измерений проб БАД методом ИВ

Диапазон определяемых концентраций элементов, мг/кг	Время электролиза, с	Концентрации элементов в АС, $мг/дм^3$	Объем добавки АС, $см^3$
0,001 ... 0,01	180 ... 120	0,5 или 1,0	0,01 ... 0,05
0,01 ... 0,1	120 ... 90	1,0	0,01 ... 0,1
0,1 ... 1,0	90 ... 60	1,0 или 10,0	0,01 ... 0,1
1,0 ... 100,0	60 ... 30	10,0	0,01 ... 0,1
100 ... 10000	30 ... 20	100,0	0,01 ... 0,1

10.1.2.11 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС цинка, кадмия, свинца и меди по 10.1.2.4 - 10.1.2.6 три раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

10.1.2.12 Измеряют высоты анодных пиков элементов в пробе с добавкой АС.

10.1.2.13 Выливают содержимое стаканчика.

10.1.2.14 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.1.2.15 Операции по 10.1.2.1 - 10.1.2.14 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10.1.3 Выполнение измерений пробы в избытке одного элемента

На практике часто бывает, что в пробе содержание одного или двух элементов намного превышает содержание остальных. Если таким элементом является *Cd, Pb*, или *Cu*, то целесообразно сначала оценить содержание остальных элементов в выбранных для них условиях измерения сигналов. Затем провести оценку содержания избыточного элемента при меньших временах накопления и при более грубых чувствительностях прибора, используя и большие добавки АС этого элемента.

При большом количественном содержании цинка в пробе по сравнению с содержанием *Cd, Pb, Cu* рекомендуется изменять не только время электролиза и чувствительность прибора, но и потенциал электронакопления. Анализ в этом случае рекомендуется проводить по 10.1.3.1.

В том случае, если высота анодного пика *Zn* в пробе превышает высоты анодных пиков *Cd, Pb* и *Cu* более, чем в 10 раз, или пик *Zn* "зашкаливает" на вольтамперограмме, то следует провести в первую очередь определение кадмия, свинца и меди, а затем определение цинка в этой же анализируемой пробе.

10.1.3.1 *Определение Cd, Pb, Cu в присутствии большого содержания цинка в пробе*

10.1.3.1. 1 Проводят процесс электронакопления с УФ облучением анализируемой пробы в течение 60 – 180 с при потенциале минус 1,15 В;

10.1.3.1. 2 По окончании электронакопления отключают УФ источник и магнитную мешалку и через 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,85 В до плюс 0,15 В. На вольтамперограмме регистрируются при этом анодные пики *Cd, Pb, Cu.*

10.1.3.1.3 Останавливают потенциал при 0,15 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с без УФ облучения.

10.1.3.1.4 Операции 10.1.3.1.1 - 10.1.3.1.3 повторяют 3 раза.

10.1.3.1.5 Измеряют линейкой высоты анодных пиков *Cd, Pb, Cu*.

10.1.3.1.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки аттестованных смесей кадмия, свинца и меди в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков на вольтамперной кривой увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальной (согласно таблице 4).

10.1.3.1.7 Проводят электронакопление, регистрацию и обработку вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС кадмия, свинца и меди по 10.1.3.1.1-10.1.3.1.3.

10.1.3.2 *Определение Zn в той же пробе*

10.1.3.2.1 При большом содержании цинка в анализируемом растворе проводят процесс электронакопления при потенциале минус 1,4 В в течение 20 – 30 с.

10.1.3.2.2 По окончании электронакопления отключают магнитную мешалку и через 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,20 В до 0,15 В.

10.1.3.2.3 Дальнейшие операции выполняют аналогично 10.1.3.1.4 - 10.1.3.1.7, измеряя анодный пик цинка и делая добавку АС цинка (без остальных элементов).

10.2 Выполнение измерений при определении массовых содержаний мышьяка и железа

10.2.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту.

10.2.1.1 В приготовленный по 9.2 кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 1,0 $см^3$ раствора трилона Б (pH 4,5) концентрации 0,1 моль/$дм^3$, добавляют 9,0 $см^3$ бидистиллированной воды.

Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку.

10.2.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную $4*10^{-8}$ А/мм.

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

10.2.1.4 Проводят процесс электронакопления фонового раствора при потенциале минус 1,0 В в течение 60 – 300 с при перемешивании раствора инертным газом или другим способом. Отключают перемешивание и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до 0,60 В.

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

10.2.1.6 Операции по 10.2.1.4 - 10.2.1.5 повторяют два-три раза.

10.2.1.7 При отсутствии пиков в области потенциала окисления мышьяка 0,05 В раствор и электроды считают чистыми.

10.2.1.8 Переводят прибор в режим 1-й производной и повторяют те же операции по 10.2.1.4 - 10.2.1.6 при времени накопления 30 с.

10.2.1.9 При наличии на вольтамперограмме пиков в области потенциалов железа раствор выливают, и стаканчик промывают по 9.2. При отсутствии пиков стаканчик и используемые растворы считают чистыми.

10.2.2 Выполнение измерений при определении массовых концентраций мышьяка и железа в пробе БАД

10.2.2.1 Стаканчик с подготовленной пробой (по 9.5.2) или стаканчик с раствором фонового электролита, проверенным на чистоту (по 10.2.1), с внесенной аликвотой подготовленной пробы помещают в электрохимическую ячейку.

10.2.2.2 Повторяют последовательность операций по 10.2.1.1 - 10.2.1.6.

10.2.2.3 Если высота аналитического сигнала мышьяка будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электронакопления.

10.2.2.4 Измеряют мерительной линейкой высоту пика мышьяка.

10.2.2.5 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.

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы.

10.2.2.6 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС по 10.2.1.4 - 10.2.1.5 три раза (т.е. в тех же условиях, что и для анализируемой пробы).

10.2.2.7 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС.

10.2.2.8 Переводят работу прибора в ***режим 1-й производной*** и аналогично проводят измерение концентрации железа в той же пробе, сократив время накопления до 30 с. Повторяют последовательность операций по 10.2.1.4 - 10.2.1.6 и по 10.2.2.5 - 10.2.2.7 только для железа.

10.2.2.9 Выливают содержимое стаканчика.

10.2.2.10 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.2.2.11 Операции по 10.2.2.1 - 10.2.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10.3 Выполнение измерений при определении массовой концентрации селена

10.3.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

10.3.1.1 В приготовленный по 9.2. кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,40 $см^3$ хлорной кислоты разбавленной (1:1). Стаканчик с полученным фоновым электролитом (хлорная кислота концентрации 0,12 - 0,15 моль/$дм^3$) помещают в электрохимическую ячейку.

10.3.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-10}$ - 1.10^{-9} А/мм.

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

10.3.1.4 Проводят процесс электронакопления из раствора фонового электролита при потенциале минус 0,20 В в течение 60 с при перемешивании раствора инертным газом, вибрирующим или вращающимся электродом, или магнитной мешалкой.

10.3.1.5 По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 до 1,20 В.

10.3.1.6 Останавливают потенциал при 1,20 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 – 30 с.

10.3.1.7 Операции по 10.3.1.4 - 10.3.1.6 повторяют еще 2 раза.

10.3.1.8 При наличии на вольтамперограмме пиков - аналитических сигналов в области потенциалов от 0,85 В до 0,95 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают (по 9.2). При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме индикаторный электрод заменяют или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков - аналитических сигналов селена в области от 0,8 В до 0,9 В, стаканы и используемые растворы считают чистыми.

10.3.2 Выполнение измерений при определении массовой концентрации ***селена*** в подготовленной пробе БАД

Если в анализируемой пробе БАД содержание хлорид-ионов превышает 100,0 мг/дм^3, а бромид-ионов - 8,0 мг/дм^3, то пик селена "маскируется" током растворения комплексных ионов золота с электрода (потенциал растворения золота смещается от потенциала 1,2 В до 1,0 В). В этом случае электролиз и анодное растворение проводят в разных растворах: электронакопление на фоне подготовленной пробы, а анодное растворение - на фоне хлорной кислоты (10.3.1.1), не содержащей избытка мешающих элементов. Этот универсальный прием позволяет измерять сигнал селена во всех типах БАД.

10.3.2.1 Стаканчик с подготовленной (по 9.5.3) пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

Готовят стаканчик (***подписать!***) с раствором фонового электролита объемом 10,0 - 15,0 см^3.

10.3.2.2 Проводят измерение сигнала селена с использованием приема смены электролита. Для этого проводят электронакопление селена в растворе подготовленной пробы по 10.3.1.2 - 10.3.1.4, прекращают перемешивание раствора, поднимают крышку с электродами, убирают стаканчик с пробой, в ячейку помещают стаканчик с чистым раствором фонового электролита, опускают крышку с электродами (операцию смены электролита желательно провести как можно быстрее 15 – 20 с).

10.3.2.3 Устанавливают потенциал начала развертки от 0,0 В до 0,2 В, снимают вольтамперограмму анодного окисления накопленного концентрата на чистом фоне хлорной кислоты до потенциала растворения золота, т.е. до 1,2 В. Проводят дорастворение селена при этом же потенциале в течение 20 – 30 с.

10.3.2.4 Если высота аналитического сигнала в области потенциалов от 0,85 В до 0,95 В будет меньше 5 мм, то увеличивают время электронакопления.

10.3.2.5 Операции по 10.3.2.2 - 10.3.2.4 повторяют три раза в выбранных (по 10.3.2.) условиях.

10.3.2.6 Измеряют высоты пиков - величины аналитических сигналов - селена от вершины пика до остаточного тока.

10.3.2.7 В стаканчик с анализируемым раствором пробы с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси селена в таком объеме, чтобы высота пика селена на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

10.3.2.8 Рекомендуемые добавки АС селена приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей селена при регистрации вольтамперограмм при анализе проб БАД

Диапазон определяемых концентраций селена, мг/кг	0,1 – 10,0	10,0 – 50,0
Время электролиза, с	30 – 60	15 – 30
Концентрация АС селена для добавок, мг/дм^3	1,0 – 5,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС селена, см^3	0,01 – 0,02	0,01 – 0,02

10.3.2.9 Опускают электроды в стаканчик с пробой и добавкой, внесенной по 10.3.2.8. Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм измеряемой пробы с введенной добавкой АС селена по 10.3.2.2 - 10.3.2.4 три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

10.3.2.10 Измеряют высоты пиков селена в пробе с добавкой АС.

10.3.2.11 Выливают содержимое стаканчика.

10.3.2.12 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.3.2.13 Операции по 10.3.2.1 - 10.3.2.12 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10.3.2.14 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 6.

Таблица 6 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата)	Условия измерений (чувствительность, время электролиза, объем аликвоты)	Определяемый элемент	Высота пика элемента в пробе, мм, или ток , А	Добавка АС элемента ($V_д$, см^3, $C_{доб}$,мг/дм^3	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элемента, расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

11.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

11.1.2 Вычисляют массовую концентрацию каждого определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{пр}}{I_2 - I_1 \cdot V_{ал} \cdot m}, \quad (1)$$

где: X_i – содержание элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

C_{AC} – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

V_{AC} – объем добавки АС элемента, см^3;

I_1 – величина максимального анодного (катодного) тока элемента, в анализируемой пробе, А или мм;

I_2 – величина максимального анодного (катодного) тока элемента в пробе с добавкой АС, А или мм;

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{пр}$ – объем растворенной пробы, $см^3$;

$V_{ал}$ – объем аликвоты раствора пробы, взятой для ВА измерения, $см^3$.

11.1.3 Вычисления проводят по 11.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 7.

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Цинк	От 0,5 до 10000 включ.	$0,25\cdot\overline{X}$	$0,32\cdot\overline{X}$
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.		
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.		
Медь	От 0,1 до 200 включ.		
Селен	От 0,1 до 50 включ.		
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.		
Железо	От 20 до 2000 включ.		
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (2)$$

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

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

по формуле

$$r = 0,25 \cdot \overline{X}, \quad (4)$$

которая приведена в таблице 7.

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше 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 7.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный кон-

троль повторяемости по МИ 2335-2003 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 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.

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

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/кг , Р=0,95,

или $\overline{X} \pm \Delta_{Л}$, мг/кг, Р=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

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

± $\Delta_{Л}$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики лаборатории;

± Δ - значение характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

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

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

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

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

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 13.3 и 13.4 настоящего документа.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 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).

13.2 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 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

13.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с ис-

пользованием 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.

13.4 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.

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

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 8.

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

Таблица 8 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Цинк	От 0,5 до 10000 включ.	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.	
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.	
Медь	От 0,1 до 200 включ.	
Селен	От 0,1 до 50 включ.	
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.	
Железо	От 20 до 2000 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.

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 [10]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 4.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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

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

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

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего 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

$$R_{\text{ЛК}} = \left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right|. \qquad (А.3)$$

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 8,

$\overline{\overline{X}}$ - 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 Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 7.

$\overline{X}$ - 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 13.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд. \quad (А.8)$$

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 БАД 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}25 \cdot \overline{X}. \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К. \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди

Определение массовых концентраций ***цинка, кадмия, свинца и меди*** с использованием анализатора СТА на фоне муравьиной кислоты с УФ - облучением без применения инертного газа.

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

Б.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Б.1.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «ОТМОС» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">3 - Вкл.</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 = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,00
0 2 : 0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 350 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
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"></td></tr>
</table>

Б.1.2 В стаканчики, подготовленные по 9.2, 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 (подготовленные по 9.3.2, 9.3.3), запускают команду «ФОН», затем нажимают команду «ПУСК».

После появления в строке «ИНФОРМАЦИЯ» сообщения: «ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ» содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой.

Б.1.3 Еще раз повторяют операции по Б.1.2.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди

Б.2.1 Для проведения измерений пробы при определении массовых концентраций элементов из команды «ВЫБОР» загружают файл «TMD» со следующими параметрами трассы:

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

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>300 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2 : +0,100</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>20 – 180 с</td><td>-1,400</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</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="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0,150</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>

Б.2.2 В подготовленные по Б.1 кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят 8 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

Б.2.3 Стаканчики с полученным раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды, запускают команду "ФОН", нажимают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.2.4 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.2.5 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 были менее 0,1 мкА).

Б.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.

Б.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по Б.2., установив в трассе время накопления 30 с. После прове-

дения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В проверенные на чистоту (по Б.2.) 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 по 0,02 $мг/дм^3$ кадмия, свинца и по 0,2 $мг/дм^3$ цинка, меди при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.3.3 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.3.4 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Б.3.5 Заполняют таблицу «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 [$мг/дм^3$]
Zn	0,02	10,0
Cd	0,02	1,0
Pb	0,02	1,0
Cu	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора аттестованные смеси элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

В результате получают значения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди для каждой ячейки, которые можно посмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

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.

Б.4 Выполнение измерений при одновременном определение массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в пробе БАД

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

Б.4.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по Б.2 Приложения Б) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором анализируемую пробу согласно 10.1.2.1 настоящей методики.

Б.4.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). 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 исключают, оставшиеся усредняют.

Б.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.4.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0,50 [г]	
Объем пробы	0,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Zn	0,02	1,0
Cd	0,01	1,0
Pb	0,01	1,0
Cu	0,02	1,0

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 обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 Приложения Б и по «Руководству пользователя».

В результате будет получено по 3 значения концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.4.5 После измерения концентрации в пробах стаканчики и электроды обрабатывают по Б.1.

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

Если при съемке вольтамперограммы пробы окажется, что высота анодного пика *Zn* превышает высоты остальных элементов в 8 -10 и более раз, то проводят в первую очередь определение *Cd*, *Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Б.5.1 Определение Cd, Pb, Cu

Б.5.1.1 Для определения *Cd, Pb* и *Cu* готовят трассу со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 – Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</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
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>30 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2 : +0,100</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60-180</td><td>-1,1500</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,8500</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0,150</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>
</table>

Диапазоны поиска пиков элементов:				
Элемент	Zn	Cd	Pb	Cu
Потенциал	-0,900	-0,600	-0,400	-0,050
Зона [+/- мВ]	70	70	70	70

Запускают команду «ПУСК».

Б.5.1.2 Полученные вольтамперограммы обработать также, как и при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б.

Б.5.1.3 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.5.1.4. Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО».

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ***кадмия, свинца и меди*** согласно таблице «КОЛИЧЕСТВО» в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав команду «ПУСК».

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б и по «Руководству пользователя».

Б.5.1.5 В результате будет получено по 3 значения концентрации кадмия, свинца и меди в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.5.2 Определение концентрации Zn в той же пробе

Б.5.2.1 Готовят трассу со следующими параметрами

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

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал - 0,0
I рез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>30 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2 : +0,100</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>20 – 30</td><td>-1,400</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0,150</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>

Запускают команду «ПУСК».

Б.5.2.2. Полученные вольтамперограммы обрабатывают также, как и при измерении пробы по Б.4.2.

Б.5.2.3. Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.5.2.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО».

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ***цинка*** согласно таблице «КОЛИЧЕСТВО» в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав команду «ПУСК».

Полученные вольтамперограммы обрабатывают также, как при измерении пробы по Б.4.2. приложения Б и согласно «Руководства пользователя».

Б.5.2.5. В результате получают по 3 значения концентрации цинка в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «Содержание» и заносят в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Б.5.2.6. После измерения концентрации в пробах стаканчики и электроды обрабатывают по Б.1.

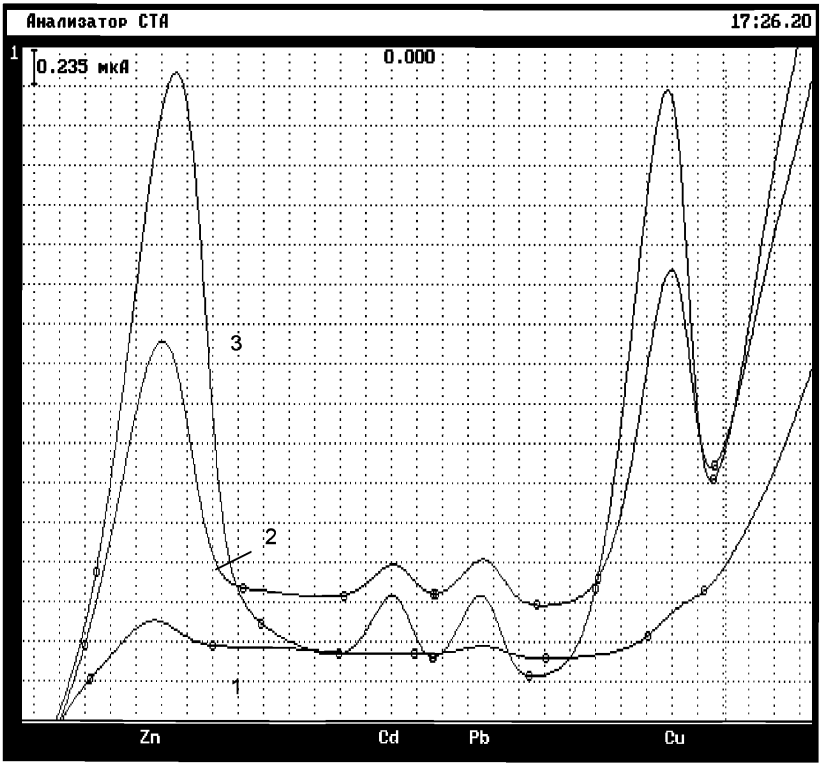


Рисунок 4. Вольтамперограммы цинка, кадмия, свинца и меди (одновременное определение) в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавками АС элементов (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА для определения массовых концентраций мышьяка и железа

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

В.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.

В.1.1 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

трубочки для подачи газа.

В.1.2 Из команды «ВЫБОР» загружают «файл H_2SO_4» (обработка в серной кислоте электродов для последующего нанесения золотой пленки) (см. «Руководство пользователя» команда «ВЫБОР»).

В.1.3 Трасса H2SO4

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 – Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потен-Циал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 I рез = 11 - 12 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
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-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент - Потенциал 0 Зона [+/- мВ] 0						

В.1.4 Запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя» команда «Фон»), нажимают команду «ПУСК» и проводят три цикла поляризации электродов. После этого выбирают команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

В.1.5 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды бидистиллированной водой и сразу же проводят накопление золотой пленки из раствора

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

В.1.6 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Au» (нанесение золотой пленки).

Трасса Au

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 - Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовый Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 I рез = 11 - 12 График разв.
1. Подготовка раствора	300 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	0 Цикл мс 1: 0 0 2 : 0		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	0,800	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	300 с	-0,200	Выкл.	Выкл.	Выкл	
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-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Потенциал Зона [+/- мВ]						

В.1.7 Запускают команду «ФОН» и проводят накопление золотой пленки на поверхности графитового электрода.

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

В.1.8 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.

В.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.

В.2.1 Для этого проводят следующие операции: из команды “ВЫБОР” выбирают файл “As”

Трасса As

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 - Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал - 0,0 I рез = 11 - 12 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	0 с Цикл мс 1 : 0 0 2 : 0		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	0,600	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	60 с	-1,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
6. Успокоение	5 с	-0,600	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+0,600	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - $1 \cdot 10^{-10}$ Производная - Выкл. Инверсия - Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент As Потенциал 0,050 Зона [+/- мВ] 50						

В.2.2 Стаканчики с раствором фонового электролита объемом по 10 $см^3$ (1 – 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду “ФОН” (см. “Руководство пользователя” команда «ФОН»). Снимают 3-5 вольтамперограмм, проводят и их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД».

В.2.3 Переходят в команду «ПРОБА». Вносят в стаканчики с раствором фонового электролита по 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 $см^3$.

В.2.4 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»).

В.2.5 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10 мг/$дм^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

В.2.6 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».

В.2.7 Если расхождение между полученными и введенными концентрациями составляет <20%, то электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности.

В.3 Выполнение измерений при определении массовой концентрации мышьяка в пробах БАД

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

В.3.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят пробы, подготовленные для измерения по 9.5.2 настоящей методики.

В.3.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3-5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить.

В.3.3 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.3.4 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».

В.3.5 Полученные вольтамперограммы обрабатывают согласно «Руководства пользователя»

В.3.6 В результате будет получено по 3 значения концентрации мышьяка в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

В.4 Выполнение измерений при определении массовой концентрации железа в пробах БАД

Из команды “ВЫБОР” выбирают файл “Fe”.

В.4.1 Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Трасса Fe

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 - Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип Развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Постоянно-токовая

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 – 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 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 : 0
0 2 : 0</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. Накопление</td><td>30 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</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 – Вкл.
Инверсия - Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Fe
Потенциал -0,150
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Примечание: в трассе Fe время накопления составляет 30 с, и обязательно включена «Производная».

В.4.2 Проводят измерения проб в такой же последовательности, как измерения при определении массовой концентрации мышьяка по разделу В.3. приложения В.

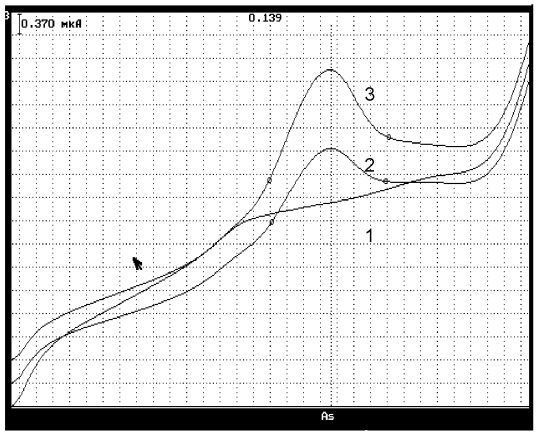


Рисунок 5. Вольтамперограмма определения мышьяка в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС мышьяка (3)

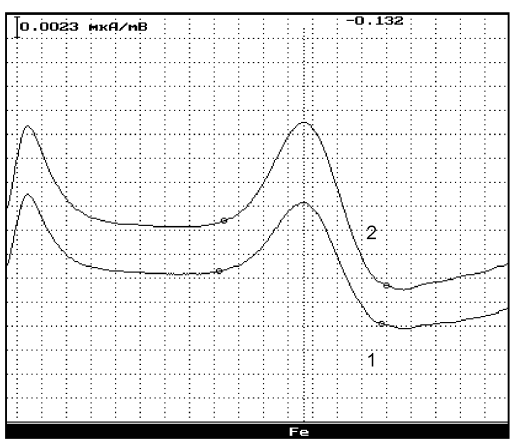


Рисунок 6. Вольтамперограмма (первая производная) определения железа в пробе (1) и в пробе с добавкой АС железа (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА для определения массовой концентрации селена

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

Г.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 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ, хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ; трубочки для подачи газа.

Г.1.2 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «H_2SO_4» (обработка в серной кислоте электродов для последующего нанесения золотой пленки).

Трасса H_2SO_4

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="4">1 - Вкл. 2 – Вкл. 3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Постоянно-токовая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">60 с
Цикл мс 1: -1,000
200 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 3
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент -
Потенциал 0
Зона [+/- мВ] 0</td></tr>
</table>

Г.1.3 Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла поляризации электродов. После этого проводят команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

Г.1.4 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды бидистиллированной водой и сразу же проводят накопление золотой пленки из раствора хлорида золота. Для этого помещают в анализатор кварцевые стаканчики с раствором хлорида золота концентрации 100 мг/дм^3, опускают электроды.

Г.1.5. Из команды «ВЫБОР» загружают файл «AU» (нанесение золотой пленки).

Трасса AU

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

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

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0
Цикл мс 1: 0
0 2 : 0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,800</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>180 с</td><td>-0,300</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,500</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 – 1
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

Г.1.6 Запускают команду «ФОН» и проводят накопление золотой пленки на поверхности графитового электрода.

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

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 селена

После приготовления нового золото-графитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу ЗГЭ по контрольным пробам.

Г.2.1 Для этого проводят следующие операции: Из команды “ВЫБОР” выбирают файл «Se».

Г.2.2 Стаканчики с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (9,6 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,40 $см^3$ хлорной кислоты, разбавленной (1:1), помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду “ФОН” (см. “Руководство пользователя”). Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

Вводят в стаканчики с раствором фонового электролита по 0,02 $см^3$ аттестованного раствора селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием селена 0,02 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Трасса Se

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

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

Шаг - 2
Амплитуда - 0
Задержка 1- 50
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 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 : 0
0 2 : 0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>40 с</td><td>1,20</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>-0,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>15 с</td><td>+0,200</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 50 мВ/с</td><td>+1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная - Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Se
Потенциал 0,900
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

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

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

Г.2.5 Заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

<table>
<tr><td>Масса навески</td><td colspan="2">0.00 [г]</td></tr>
<tr><td>Объем пробы</td><td colspan="2">10,0 [$см^3$]</td></tr>
<tr><td>Объем минерализата</td><td colspan="2">10,00 [$см^3$]</td></tr>
<tr><td>Объем аликвоты</td><td colspan="2">10,00 [$см^3$]</td></tr>
<tr><td colspan="3">ДОБАВКА</td></tr>
<tr><td>Элемент</td><td>Объем добавки АС [$см^3$]</td><td>Концентрация АС [$мг/дм^3$]</td></tr>
<tr><td>Se</td><td>0,02</td><td>10,0</td></tr>
</table>

Г.2.6 После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрите «СОДЕРЖАНИЕ».

Г.2.7 Если расхождение между полученными и введенными концентрациями составляет <20 %, электроды считают пригодным к работе.

Г.3 Выполнение измерения при определении массовой концентрации селена в пробах БАД

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

Г.3.1 Стаканчики с подготовленной пробой помещают в ячейку.

Г.3.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Проводят команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3-5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующих ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают.

Г.3.3 После измерения по пробе сигнала селена выходят из меню действий по «ПРОБЕ» и входят в меню «ДОБАВКА». Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО» в меню действий по «ДОБАВКЕ». Например:

Масса навески	0,10 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	50,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Se	0,02	10,0

Г.3.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС селена с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажимая команду «ПУСК» в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Г.3.5 Полученные вольтамперограммы обрабатывают согласно «Руководства пользователя»

Г.3.6 В результате будет получено по 3 значения концентрации мышьяка в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

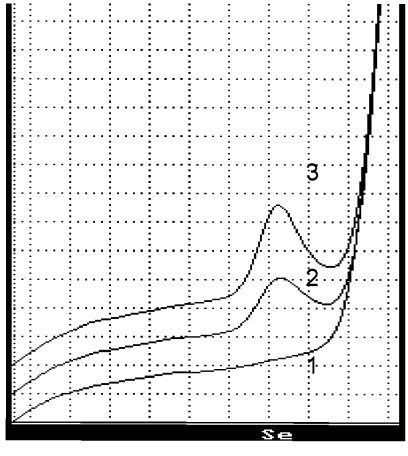


Рисунок 7. Вольтамперограмма определения селена в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС селена(3)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(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 6-09-2878-84 Кислота хлорная. Технические условия

[6] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б. Технические условия

[7] ТУ 6-09-2502-77 Вода обессоленная. Технические условия

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

[9] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

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 15 – 20 $см^3$.

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
1			

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 РПЭ), 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 БАД»).

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 в пробах БАД.

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение Zn, Cd, Pb, Cu в БАД**]						
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 **4 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**	**32**		**30**
2	**Cd**	**32**		**30**
3	**Pb**	**32**		**30**
4	**Cu**	**32**		**30**

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

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 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.

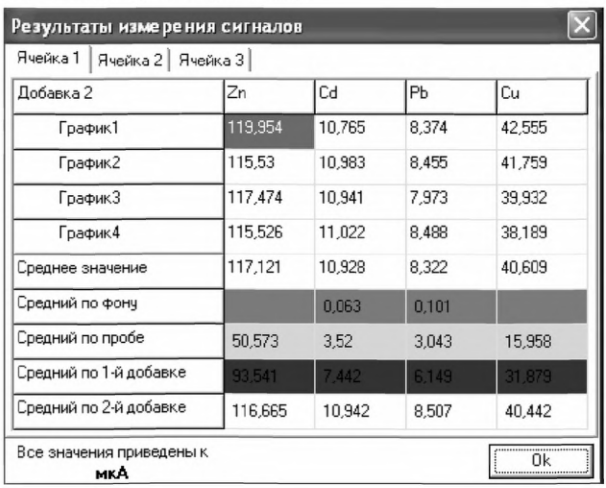
В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованных растворов: **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3; **цинка и меди** концентрации 10,0 мг/дм^3.

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:

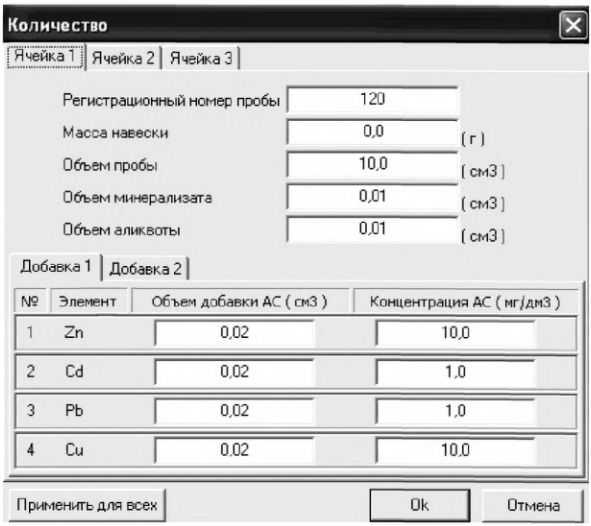


Добавка 2	Zn	Cd	Pb	Cu
График1	119,954	10,765	8,374	42,555
График2	115,53	10,983	8,455	41,759
График3	117,474	10,941	7,973	39,932
График4	115,526	11,022	8,488	38,189
Среднее значение	117,121	10,928	8,322	40,609
Средний по фону		0,063	0,101	
Средний по пробе	50,573	3,52	3,043	15,958
Средний по 1-й добавке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

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:

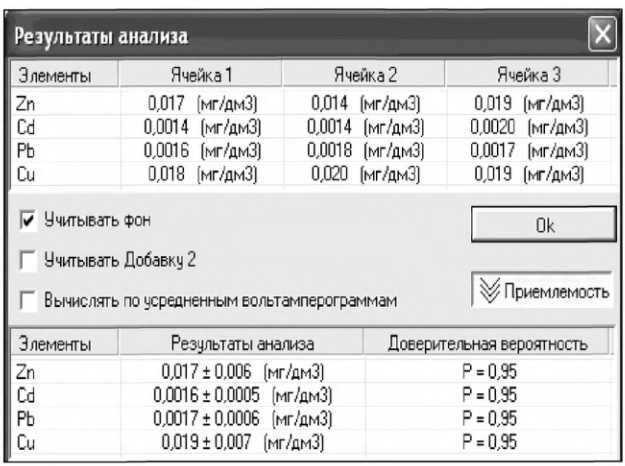


В трассе отключают выполнение этапа «Подготовка раствора».

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: массу навески, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, 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 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 в пробах БАД**]							
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалк
	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: массу навески, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, 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 в БАД**]						
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: массу навески, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, 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.

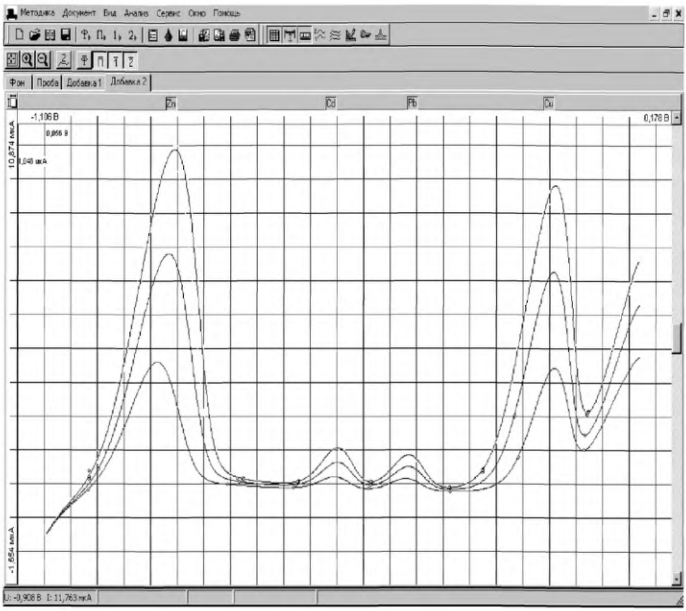


Рисунок 8. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов при одновременном определении цинка, кадмия, свинца и меди

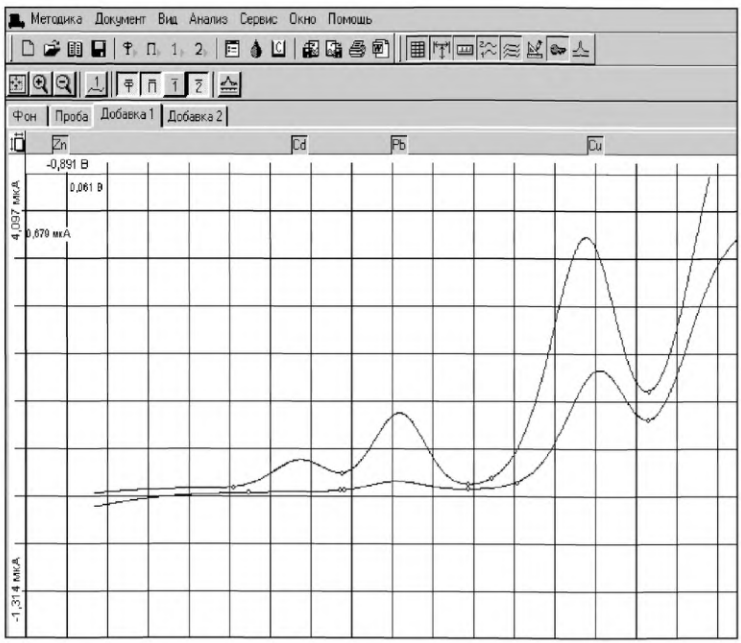


Рисунок 9. Вольтамперограммы пробы и пробы с добавками АС элементов при определении кадмия, свинца и меди (с отсечением цинка)

ИНСТРУКЦИЯ №2

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением Windows) для определения массовой концентрации СЕЛЕНА

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

Электроды – **2-х электродная система**:

- 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.

2.2 Подготовка 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) 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 **[5]**	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	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или 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	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,800**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**180**	**- 0,300**		-	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 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.

3 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

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

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

Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение селена в БАД_1**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**1,200**	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-		
Y	**Обработка электрода**	**0**	**0,000 0,000**	-	Y	Y
Y	**Очистка электрода**	**40**	**1,200**	-	Y	Y
Y	**Накопление**	**60**	**- 0,200**	-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**15**	**0,200**			
Y	**Развертка**	**50мВ/с**	**1,200**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	**[Ступенчатая]**	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**0,3** мВ			
Шаг развертки	**2** 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 **30**		
Y	Ячейка 2				
Y	Ячейка 3	Схема [2-х электродная]		Инверсия по току	
				Инверсия по потенциалу	
				Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**		
Ручная		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн	

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**Se**	**0,900**	**70**	
2				

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Se**	**25**		**30**

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

Измерение фона. Стаканчики с раствором фонового электролита объемом 10 см^3 (9,6 см^3 бидистиллированной воды и 0,40 см^3 хлорной кислоты, разбавленной (1:1), помещают в ячейку**. З**апускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,01 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,01 мкА).

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

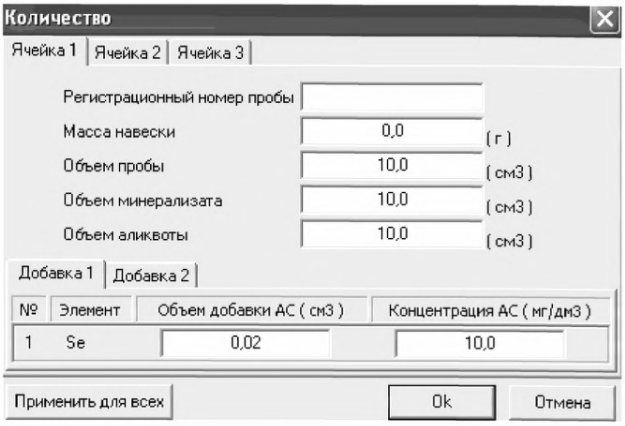
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

вольтамперограмм пробы с добавкой». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично пробе.

Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе.

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



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

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

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

3 ИВ измерения при анализе пробы БАД на содержание селена

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ИНСТРУКЦИЯ №3

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением Windows) для определения массовой концентрации МЫШЬЯКА и ЖЕЛЕЗА

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.

3.1 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 **[5]**	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	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или 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 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.

Мышьяк

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 в окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «As_Fe в БАД»** или создают новую методику (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики») со следующими параметрами:

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение мышьяка и железа в БАД**]						
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			
Y	Ячейка 2	**[5]**	Фильтр **30**		
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	**As**	**0,050**	**100**	
2	**Fe**	**- 0,150**	**100**	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или в панели управления (например, файл «**As_Fe в БАД»)** (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 $см^3$ дистиллированной 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 $см^3$.

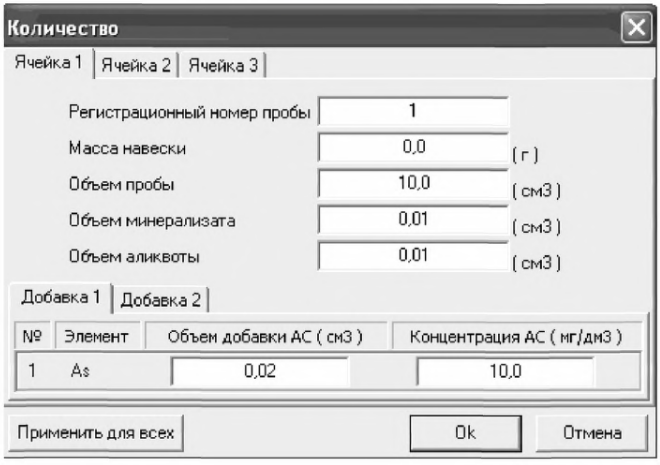
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

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.

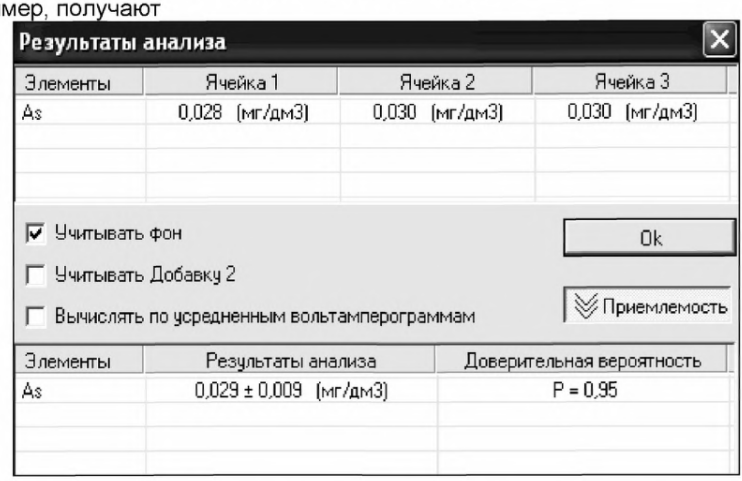
Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе.

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



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

Например, получают



Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. В противном случае подготовку и проверку золото-графитовых 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: массу навески, 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 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).

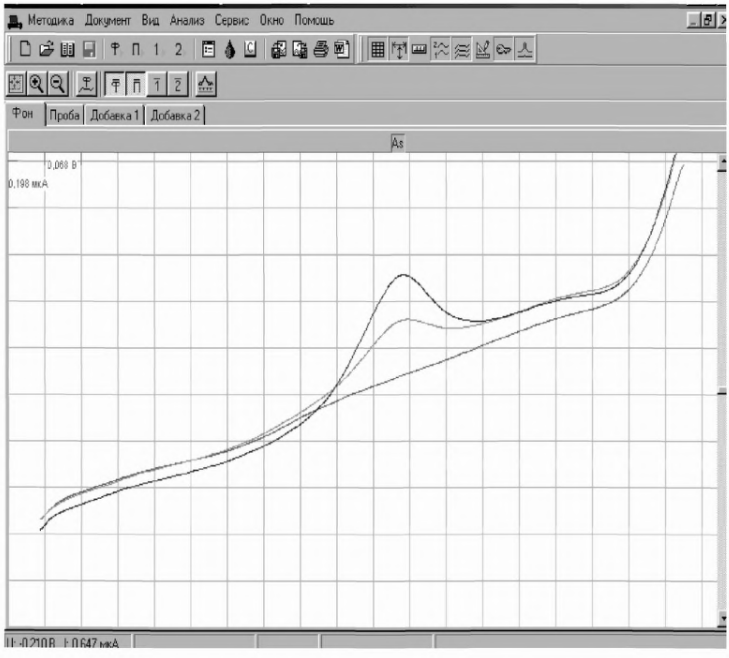


Рисунок 10. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС мышьяка

Железо

После определения массовой концентрации мышьяка приступают к измерению массовой концентрации железа (из того же раствора).

Для этого в окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «Fe в БАД»** или изменяют в файле «**As_Fe в БАД»** в **ТРАССЕ время накопления на 30 с** и в **РЕЖИМе включают** [Y] **режим первой производной.**

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение мышьяка и железа в БАД**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	**30**	+ 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	30	- 1,000	-	Y	Y
Y	Успокоение	5	- 0,600			
Y	Развертка	80 мВ/с	+ 0,600			

Режим

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

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 железа в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, ***0,02 см^3 аттестованного раствора железа концентрации 100,0 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 массовой концентрации определяемого элемента (железа).

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

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

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт документ/сохранить в архиве. (см. «Руководство пользователя», раздел 5 «работа с документом»).

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

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

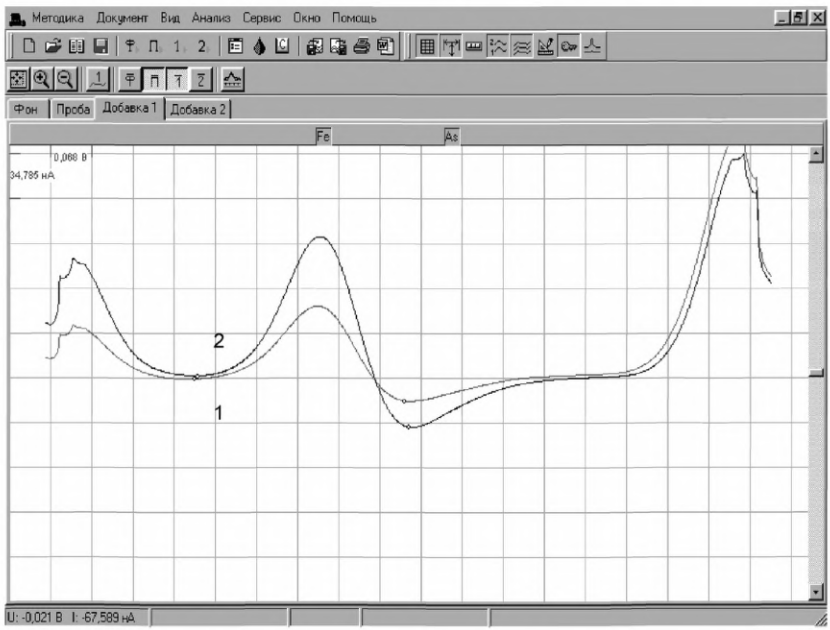


Рисунок 11. Вольтамперограммы (первая производная) при регистрации аналитических сигналов (первая производная) определения железа в пробе (1) и в пробе с добавкой АС железа (2)

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(свидетельство об Аккредитации № РОСС RU 01.00017)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

(№ 08-47/118)

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, селена, мышьяка и железа методом вольтамперометрии, разработанная в НИЛ микропримесей Томского политехнического университета и ООО ВНПФ "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/118 (по реестру метрологической службы)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ, СЕЛЕНА, МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Значения характеристики относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	*Диапазон определяемых концентраций, мг/кг*	*Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью) ± δ, %*
Цинк	От 0,5 до 10 000 включ.	30
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.	
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.	
Медь	От 0,1 до 200 включ.	
Селен	От 0,1 до 50 включ.	
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.	
Железо	От 20 до 2 000 включ.	

2. Значение нормативов оперативного контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	*Диапазон определяемых концентраций, мг/кг*	*Норматив оперативного контроля воспроизводимости (для двух результатов измерений, m=2); D, %*	*Норматив оперативного контроля сходимости (для двух результатов параллельных определений, n=2). d, %*
Цинк	От 0,5 до 10 000 включ.	36	25
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.		
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.		
Медь	От 0,1 до 200 включ.		
Селен	От 0,1 до 50 включ.		
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.		
Железо	От 20 до 2 000 включ.		

2.2. Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Элемент	*Диапазон определяемых концентраций, мг/кг*	*Норматив внешнего оперативного контроля погрешности (P=0,95) К, %*	*Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (P=0,90) К, %*
Цинк	От 0,5 до 10 000 включ.	30	25
Кадмий	От 0,001 до 0,5 включ.		
Свинец	От 0,01 до 1,0 включ.		
Медь	От 0,1 до 200 включ.		
Селен	От 0,1 до 50 включ.		
Мышьяк	От 0,05 до 1,0 включ.		
Железо	От 20 до 2 000 включ.		

2.3. Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок.

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) во всем диапазоне измеряемых содержаний определяемого элемента рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90)

$$K = 0,84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2}\ ,\ \text{мг/кг};$$

- при проведении внешнего контроля (P=0,95)

$$K \approx \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2}\ ,\ \text{мг/кг},$$

где Δx, $\Delta x'$ (мг/кг) – значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого компонента в пробе, пробе с добавкой, соответственно;

$\Delta x = 0,01 \cdot \delta_x \cdot X$ (X – содержание определяемого компонента в пробе);

$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X'$ (X' - содержание определяемого компонента в пробе с добавкой).

3 Дата выдачи свидетельства _____ января 2002 г

Срок действия до _____ января 2007 г

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
"24" января 2002 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А.Власов
"30" января 2002 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО ВНПФ "ЮМХ"
_____ Г.Б.Олейченко
"24" января 2002 г

СОГЛАСОВАНО
Зам.директора ВНИИМ
_____
"__" января 2002 г

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Черемпей Е.Г. – н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; сотрудник ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Земан Л.П. - н. с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; сотрудник ООО ВНПФ «ЮМХ

Филичкина О.Г. – н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; сотрудник ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Захарова Э.А. - с.н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, к.х.н.; сотрудник ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. - к.х.н., с.н.с., зав. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент каф. физической и аналитической химии Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»
(382-2)563-860, 563-572,
microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru