Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора РФ

ФР.1.29.2010.07103

МУ 08-47/224

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ЗЕРНО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ, КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ)

Томск

gost.e-ecolog.ru

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

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008)

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР и И ТПУ
_____В.А.Власов
"____" _____ 2010 г

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
№ 08-47/224

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в пробах зерна и продуктов его переработки, кормах, комбикормах, комбикормовом сырье и кормовых добавках методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и регламентированная в МУ 08-47/224 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ЗЕРНО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ, КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ)

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 определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 0,1 до 800 включ.	10	15	34
Кадмий	От 0,01 до 25 включ.	9	14	30
Свинец	От 0,03 до 60 включ.	9	14	30
Медь	От 0,1 до 700 включ.	10	15	33

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Цинк	От 0,1 до 800 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,01 до 25 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,03 до 60 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 0,1 до 700 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - 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 21 декабря 2009 г

«СОГЛАСОВАНО»

Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

«___» _____ 20___ г

Метролог аккредитованной метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

« 21 » декабря 2009 г.

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

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008)

ООО «ЮМХ»

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

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЮМХ»
_____ Т.Б.Слепченко
«21» декабря 2009 г

МУ 08-47/224

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ЗЕРНО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ, КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ)

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
« 21 » декабря 2009 г.

ТОМСК

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/224) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди при анализе проб следующих объектов***: зерно и продукты его переработки; корма, включая корма растительного происхождения (фуражное зерно, соевые бобы, тапиоки, шроты и др.), корнеплоды кормовые; комбикорма, кормовые смеси, белково-витаминные добавки, премиксы, минеральное сырье; корма животного происхождения; корма микробиологического синтеза.***

Диапазоны определяемых массовых концентраций элементов и показатели точности методики приведены в таблице 1.

Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний (до 10 раз), допускается дополнительное разбавление подготовленной к измерению пробы или взятие меньшей аликвоты подготовленной пробы. Если содержание элементов выходит за нижнюю границу (не более, чем на порядок), допускается взятие большей аликвоты или увеличение времени электронакопления.

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

Настоящий документ соответствует требованиям ГОСТ Р 8.563 с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1 и ГОСТ Р ИСО 5725-6. Алгоритмы оперативного контроля качества результатов измерений приведены в приложении А.

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 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3-83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13979.0-86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

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

ГОСТ17681-82 Мука животного происхождения. Методы испытаний

ГОСТ 20264.0-74 Препараты ферментные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24596.1-81 Фосфаты кормовые. Методы отбора и подготовки проб для анализа

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

ГОСТ 27262-87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 27668-88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

ГОСТ 27978-88 Корма зеленые. Технические условия

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

ГОСТ 28736-90 Корнеплоды кормовые. Технические условия

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

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

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

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

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

РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

3.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в ***пробах зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок*** методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 0,1 до 800 включ.	10	15	34
Кадмий	От 0,01 до 25 включ.	9	14	30
Свинец	От 0,03 до 60 включ.	9	14	30
Медь	От 0,1 до 700 включ.	10	15	33

3.2 Значения показателей точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Количественный химический анализ ***проб зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок*** на содержание токсичных элементов (цинка, кадмия, свинца и меди) основан на инверсионно-вольтамперометрическом методе (ИВ) определения массовых концентраций элементов в растворе подготовленной пробы.

Метод ИВ измерений основан на способности элементов, сконцентрированных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток каждого элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. 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 1,20 В до 0,15 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

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; (минус 0,05 $\pm$ 0,1) В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей (АС) соответствующих элементов.

Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

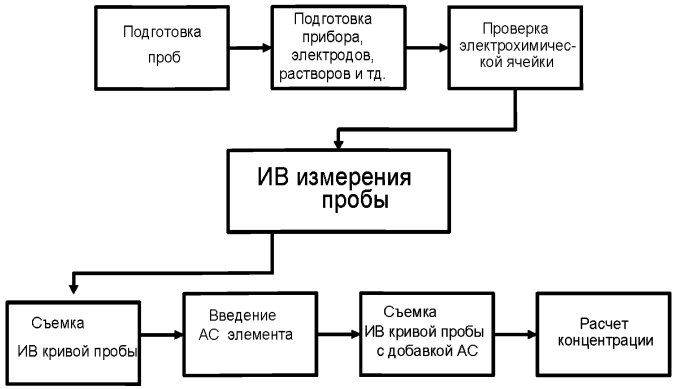


Рисунок 1. Общая схема анализа методом ИВ

Методика включает в себя предварительную подготовку проб ***зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок*** путем минерализации с сочетанием "мокрого" и "сухого" озоления и проведение инверсионно-вольтамперометрических измерений раствора подготовленной пробы.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Приборы в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.1.6 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

5.1.7 Источник ультрафиолетового облучения должен находиться в вытяжном шкафу.

5.1.8 Запрещается работать без защитного экрана, не пропускающего ультрафиолетовое излучение.

5.1.9 Металлическую ртуть (не более 1 мл) хранят под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

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

5.2 Требования к квалификации исполнителя

К выполнению измерений и обработке результатов по данной методике допускаются лица, владеющие техникой вольтамперометрического метода анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации вольтамперометрического анализатора или полярографа.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

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

6 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб для проведения анализа проводят в соответствии с национальным стандартом или другим нормативным документом, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов ***проб зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок,*** например: по ГОСТ 13496.0 - проб комбикормов; по ГОСТ 13586.3, ГОСТ 27668 - проб зерна и продуктов его переработки; по ГОСТ 13979.0 - проб жмыхов, шротов и горчичного порошка; по ГОСТ 17681 - проб муки животного происхождения; по ГОСТ 20264.0 - проб препаратов ферментных; по ГОСТ 24596.1 - проб фосфатов кормовых; по ГОСТ 27262 - кормов растительного происхождения; по ГОСТ 27668 – проб муки и отрубей; по ГОСТ 27978 – проб кормов зеленых; по ГОСТ 28736 – проб корнеплодов кормовых и т.д.

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

Порядок проведения измерений с использованием данного комплекса изложен в приложении Б.

7.1.2 Электролитическая ячейка, в состав которой входят:

- Электроды:
  - индикаторный электрод - *ртутно-пленочный (РПЭ) на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 - 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 - 0,3 $см^3$;
  - электрод сравнения – *хлорсеребряный (ХСЭ),* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 - 20 $см^3$.

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

7.1.4 Дозаторы типа ДП-1-5-40; ДП-1-40-200; ДП-1-100-1000 или другого типа с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн.

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

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

или муфельная печь типа ПМ - 8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736;

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

7.1.7 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165 или [2].

7.1.8 Щипцы тигельные [3].

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

7.2 Посуда

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

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

7.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.4 Сборник для слива отработанных растворов.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди с погрешностью не более 1 % отн. 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 растворов ионов:

- цинка ГСО 7256-96 и др.;
- кадмия ГСО 7472-98 и др.;
- свинца ГСО 7252-96 и др.;
- меди ГСО 7255-96 и др.

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

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

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

7.3.5 Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

7.3.6 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 (сода пищевая).

7.3.7 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.8 Вода бидистиллированная [4] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.9 Калий хлористый [5].

7.3.10 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.11 Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

7.3.12 Бумага индикаторная универсальная pH (1-14) [6].

7.3.13 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора (типа СТА и др.), компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Режим работы прибора устанавливают согласно таблице 2.

Таблица 2 – Задаваемый режим работы прибора при определении массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в пробах ***зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок*** методом инверсионной вольтамперометрии

Режим работы прибора	Определяемые элементы
	Zn, Cd, Pb, Cu
система измерений	двухэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения	 ртутно-пленочный электрод хлорсеребряный электрод
Развертка	анодная
Режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-1,4; (-1,15)*
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	-1,2; (-0,85)*
Конечное напряжение развертки, В	+0,15
Потенциал очистки электрода, В	+0,10
Время очистки электрода, с	20
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	20…180
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50…100
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	***Zn*** - минус 0,9 ***Cd*** – минус 0,6 ***Pb*** –минус 0,4 ***Cu*** –минус 0,05
Фоновый электролит	Муравьиная кислота 0,4 моль/дм^3
*) для Cd, Pb, Cu при избытке Zn	

8.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором азотной или соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, затем раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 и многократно бидистиллированной водой.

Новые кварцевые стаканчики, а также стаканчики после проведения измерений, 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 в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре (300 – 350) °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре (500 - 600) °С в течение 15 мин в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

Стаканчики для пробоподготовки (непосредственно перед взятием навесок) дополнительно обрабатывают раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (поместив стаканчики с раствором в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при открытой крышке) при температуре 170 °С в течение 7 мин, затем выливают содержимое, стаканчики ополаскивают бидистиллированной водой, сушат.

Для ультрафиолетового (УФ) облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом: стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в ячейку протирают наружные стенки стаканчика фильтровальной бумагой.

8.3 Приготовление и хранение электродов

8.3.1 **Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода (РПЭ)**

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром (0,8 – 1,1) мм, длиной (5 – 10) мм, площадь поверхности составляет (0,2 – 0,3) см^2. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной (10 -15) 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.

Хранят электроды, погрузив рабочую часть в бидистиллированную воду.

8.3.2 **Подготовка к работе электрода сравнения**

Электрод сравнения заполняют раствором хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.

Хранят электроды в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.

Заполнение электродов производят не реже 1 раза в 2 недели.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 **Основные растворы**, содержащие по 100,0 мг/дм^3 ионов цинка, кадмия, свинца и меди готовят из государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см^3.

В мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вводят по 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого элемента в отдельную колбу) и доводят объем до метки соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

Основные растворы хранят не более 1 года.

8.4.2 **Рабочие растворы (аттестованные смеси)** ионов цинка, кадмия, свинца, меди массовых концентраций 10,0; 1,0; 0,5 мг/дм^3.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 соответствующим разбавлением исходных растворов соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3 согласно таблице 3.

При повторном приготовлении оставшиеся растворы взбалтывают, сливают, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей (АС) ионов цинка, кадмия, свинца, 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	Срок хранения, сутки
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1	60
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-2	30
10,0	1,25	25,0	0,50	АС-3	14

8.4.3 Азотную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм^3.

8.4.4 Соляную кислоту перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная соляная кислота должна быть концентрации не менее 6 моль/дм^3.

8.4.5 **Раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 16,7 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 6 моль/дм^3 и, после перемешивания, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.6 **Раствор азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 10,0 см^3 раствора азотной кислоты концентрации 10 моль/дм^3 и, после перемешивания, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.7 **Раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 5,0 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

На аналитических весах берут навеску (7,46 ± 0,01) г хлорида калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.9 **Раствор муравьиной кислоты** – фоновый электролит – готовят непосредственно в процессе проведения ИВ измерений.

В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) $см^3$, наливают 10 - 12 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

8.5 Подготовка проб

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные пробы.

8.5.1 В чистые кварцевые стаканчики объемом (20 – 25) $см^3$ помещают навески анализируемой пробы массой 0,1 – 0,5 г, взятые с точностью до 0,001 г, добавляют по 3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 120 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема примерно 0,5 $см^3$. Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Повышают температуру до 450 ^{0}С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре 5 – 7 мин.

8.5.2 Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 130 ^{0}С.

В охлажденные стаканчики добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Повышают температуру до 450 ^{0}С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 20 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре 5 – 7 мин.

8.5.3 Обработку пробы по 8.5.3.2 повторяют до получения золы белого, серого или рыжеватого цвета (без черных угольных включений).

8.5.4 В стаканчики с полученным осадком (по 8.5.3) добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс»(при открытой крышке), раствор упаривают при температуре (120 – 140) ^{0}С до влажных солей (не досуха !). Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают, добавляют по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Проба готова к ИВ измерениям массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди.

Из полученного минерализата ($V_{мин}$=10,0 $см^3$) для ИВ измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди отбирают аликвоту объемом ($V_{ал}$) (0,10 - 3,0) $см^3$ с точностью до 0,01 $см^3$ (объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе).

Срок хранения раствора не более 8 часов.

8.5.5 Подготовку холостой пробы проводят аналогично (по 8.5.1 – 8.5.4), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений с использованием **аналитического вольтамперометрического комплекса СТА** проводят по приложению Б.

При проведении анализа ***проб зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок*** для определения массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди методом ИВ выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры ИВ измерений согласно 8.1;
- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС элемента.

Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или по приложению Б;

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

10 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.

В случае использования оборудования, не имеющего системы сбора и обработки данных, обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, расчет массовых концентраций элементов в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

10.1.1 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.

10.1.2. Вычисляют массовую концентрацию каждого определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1)

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

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

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

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

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

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

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{мин}$ – объем минерализата, $см^3$;

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

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2. для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 4.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Критическая разность (для четырех результатов параллельных определений), $CR_{(4)}$
Цинк	От 0,1 до 800 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{X}$
Кадмий	От 0,01 до 25 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,33 \cdot \overline{X}$
Свинец	От 0,03 до 60 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,33 \cdot \overline{X}$
Медь	От 0,1 до 700 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,36 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

по выражению, приведенному в таблице 4.

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

10.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах (X_{max} – X_{min}) результатов четырех параллельных определений равен или меньше критической разности $CR_{(4)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критической разности для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Если размах (X_{max} – X_{min}) больше $CR_{(4)}$, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76 или по разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 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 результатов измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

11.2 Результат измерения (анализа) в протоколах, выдаваемых лабораторией, представляют в следующих видах:

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

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

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

± $\Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

± Δ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

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

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

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

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

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 ***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).

12.2 ***Оперативный контроль процедуры анализа*** (выполнения измерений) проводят:

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76 или по приложению А настоящего документа на методику.

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

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

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

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях), 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, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

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

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 1,0 до 300 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

13.2 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 РМГ 60);
- 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. Масса отобранной пробы для контроля должна соответствовать удвоенной массе, необходимой для проведения измерений. Отобранную массу 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

$$R_K = |\overline{X_1} - \overline{X_2}| \qquad (А.3)$$

Для среднего арифметического значения результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности ($\overline{\overline{X}}$) рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 5.

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

$$R_{ЛК} \le R_Л. \qquad (А.5)$$

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

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

А.4.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы и рабочие пробы с точной добавкой АС определяемого элемента. Добавка АС элемента вводится до стадии пробоподготовки.

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

А.4.3 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}^{/} - \overline{X} - C \right|, \qquad \text{где} \tag{А.6}$$

$\overline{X}^{/}$ - 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 4.

$\overline{X}$ - 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 АС элемента.

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

А.4.4 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\Delta_{л\overline{X}^{/}}{}^2 + \Delta_{л\overline{X}}{}^2} \text{ ,где} \tag{А.7}$$

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

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

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

$$Кк \leq Кд . \tag{А.8}$$

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 ГСО анализируемых объектов с аттестованными концентрациями элементов, Образцами также могут служить рабочие пробы анализируемых объектов с отсутствием данного элемента или с очень малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Концентрацию *С* элемента 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

где значение δ, % приведено в таблице 1.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К. \qquad \text{(А.11)}$$

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 АНАЛИТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением Windows)

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

Б.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный* (катод) - подготовленный по 8.3.1 – гнездо РЭ;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный* (анод) - подготовленный по 8.3.2 – гнездо ХСЭ;

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$, подготовленные по 8.2.

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.

Для этого загружают файл созданной заранее методики **или** создают новую. Для этого проводят операции по Б.1.1 или по Б.1.2.

Б.1.1 Для загрузки существующей методики выбирают на панели управления пункт « **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ».** В окне выбора файла выбирают файл методики «**Отмывка для ТМ**» и нажимают кнопку «**ОТКРЫТЬ**».

Б.1.2 **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	Мешалка
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** мВ			
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		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

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»).

Б.1.3 В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 12,0 – 15,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 – 0,07 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду « **«Запуск подготовки раствора»**.

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

Б.1.4 Еще раз повторяют операции по Б.1.3.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

Б.2.1 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 корма»).

Б.2.2 **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 зерна и продуктов его переработки, кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок***

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение Zn, Cd, Pb, Cu в кормах**]						
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**	**20 ... 180**	**-1,400**	Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-1,200**			
Y	**Развертка**	**90 мВ/с**	**-1,200 ... 0,150**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**95** %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	**Ячейка 1**	Число опытов **[5]**	Фильтр **20**	
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**	28	34
2	**Cd**	25	30
3	**Pb**	25	30
4	**Cu**	28	33

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

Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по Б.1.3 – Б.1.4 приложения Б, 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 Б.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

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 повторяемости 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 проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 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 0,02 $мг/дм^3$; цинка, меди - по 0,2 $мг/дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.3.3 ***Измерение пробы*** (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

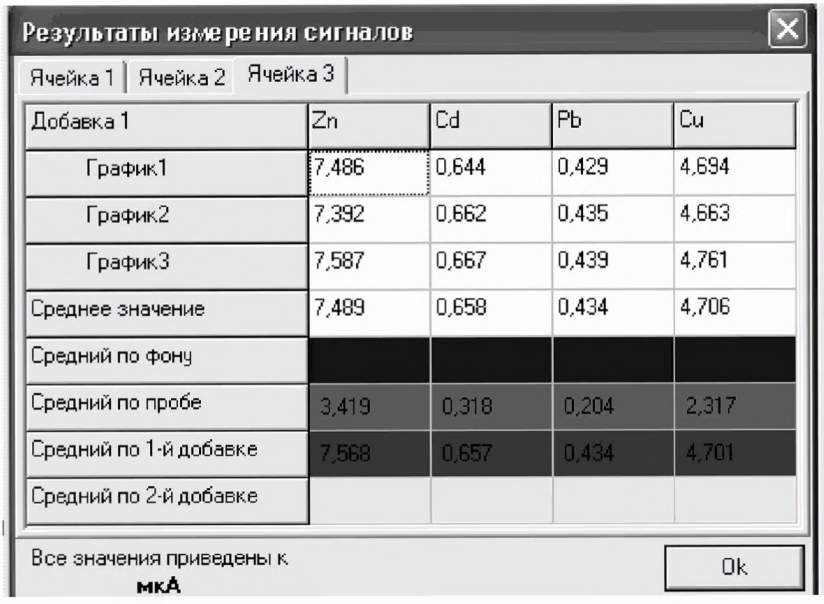
Запускают команду «  **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Б.3.4 ***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 $мг/дм^3$.

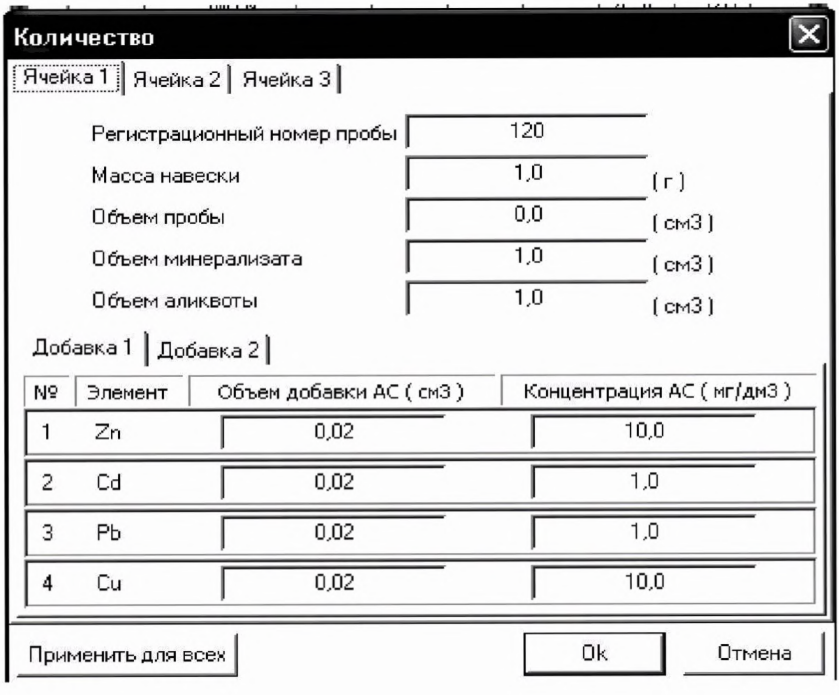
Запускают команду «  **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы».

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

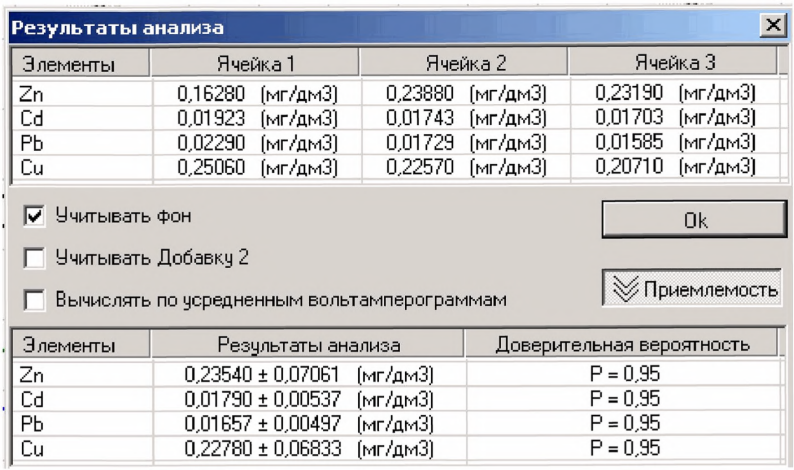


Б.3.5 ***Расчет массовой концентрации элементов в контрольной пробе***

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



Б.3.6 Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**». (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»).



Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 25 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

Дальнейшие операции проводят по Б.4 или Б.5.

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

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

Б.4.1 В проверенные по Б.2 на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу 8.5 методики количественного химического анализа.

Б.4.2 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»).

Б.4.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС элементов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза. 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.

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

Б.4.4 ***Вычисление массовых концентраций определяемых элементов.***

В таблице «**Количество**  » для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС элементов.

Б.4.5 Нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**» в главном окне 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.

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку « **Печать кривых вольтамперограмм**» или в главном меню выбирают пункт «**Документ / Печать**» (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).

Б.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 пиков остальных элементов в 10 и более раз, то проводят в первую очередь определение содержания *Cd*, *Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Б.5.1 ***Определение Cd, Pb, Cu***

Б.5.1.1 В главном меню выбирают пункт «**Методика / Открыть**». В окне выбора файла выбирают файл методики «**Отсечение Zn**» и нажимают кнопку «**Открыть**».

Или создают новую методику (см. раздел.3.1 «Руководства пользователя»).

В главном меню выбирают пункт «**Методика / Новая**». Вводят следующие параметры для определения ***кадмия, свинца и меди***

Трасса

Методика						
Наименование [**Отсечение Zn**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент		Контроль
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**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	**Накопление**	**30 … 180**	**-1,150**	Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,850**			
Y	**Развертка**	**90 мВ/с**	**-0,850 … 0,150**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**95** %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y **Ячейка 1**	Число опытов **[5]**	Фильтр **20**		
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	100	
2	**Cd**	-0.600	100	
3	**Pb**	-0.400	100	
4	**Cu**	-0.050	100	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Эле-мент	Относительный предел повторяе-мости, r, %		Характеристика по-грешности, σ, %
1	**Cd**	25		30
2	**Pb**	25		30
3	**Cu**	28		33

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления «» (например, «Отсечение Zn).

Б.5.1.2 ***Выполнение измерения пробы***

В проверенные по Б.2 на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу 8.5 методики количественного химического анализа.

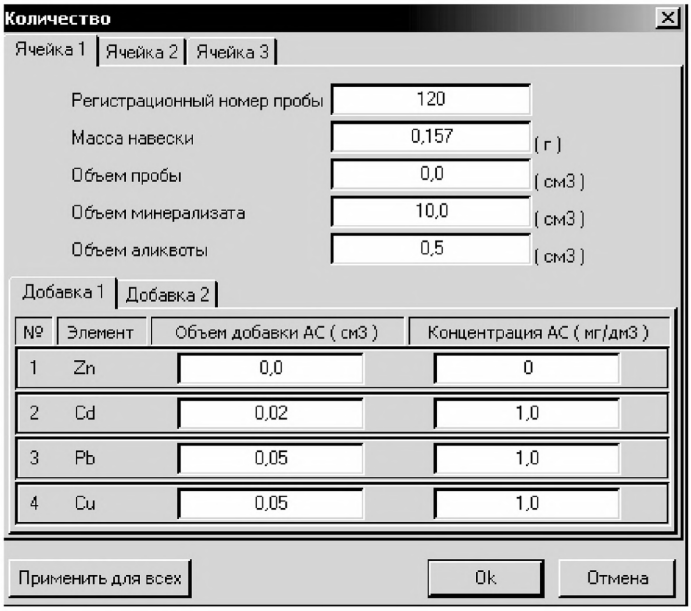
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство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

Б.5.1.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС кадмия, свинца и меди в таких объемах, чтобы высоты пиков элементов на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза. 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.

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

Б.5.1.4 ***Вычисление массовых концентраций кадмия, свинца и меди***

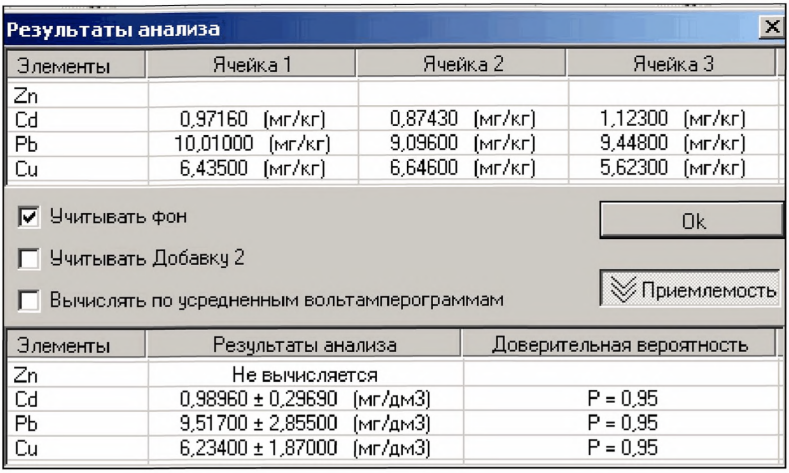
В таблице «**Количество** » для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС элементов, например:



Б.5.1.5 Нажимают кнопку «**Окно 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.

Например:



Содержимое стаканчиков не выливают.

Б.5.2 Определение концентрации Zn в той же пробе

Б.5.2.1 После проведения анализа пробы на содержание кадмия, свинца и меди в главном меню выбирают пункт «**Методика / Открыть**». В окне выбора файла выбирают файл методики, например, «ТМ корма» и нажимают кнопку «**Открыть**».

Б.5.2.2 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»).

Б.5.2.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС цинка в таком объеме, чтобы высота пика цинка на вольтамперограммах увеличилась 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.

Б.5.2.4 ***Вычисление массовой концентрации цинка***

В таблице «**Количество** » для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС цинка.

Б.5.2.5 Нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**» на панели управления.

В таблице представлены значения массовой концентрации 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 данные измерений сохраняют в виде архивного файла.

Б.5.3 После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

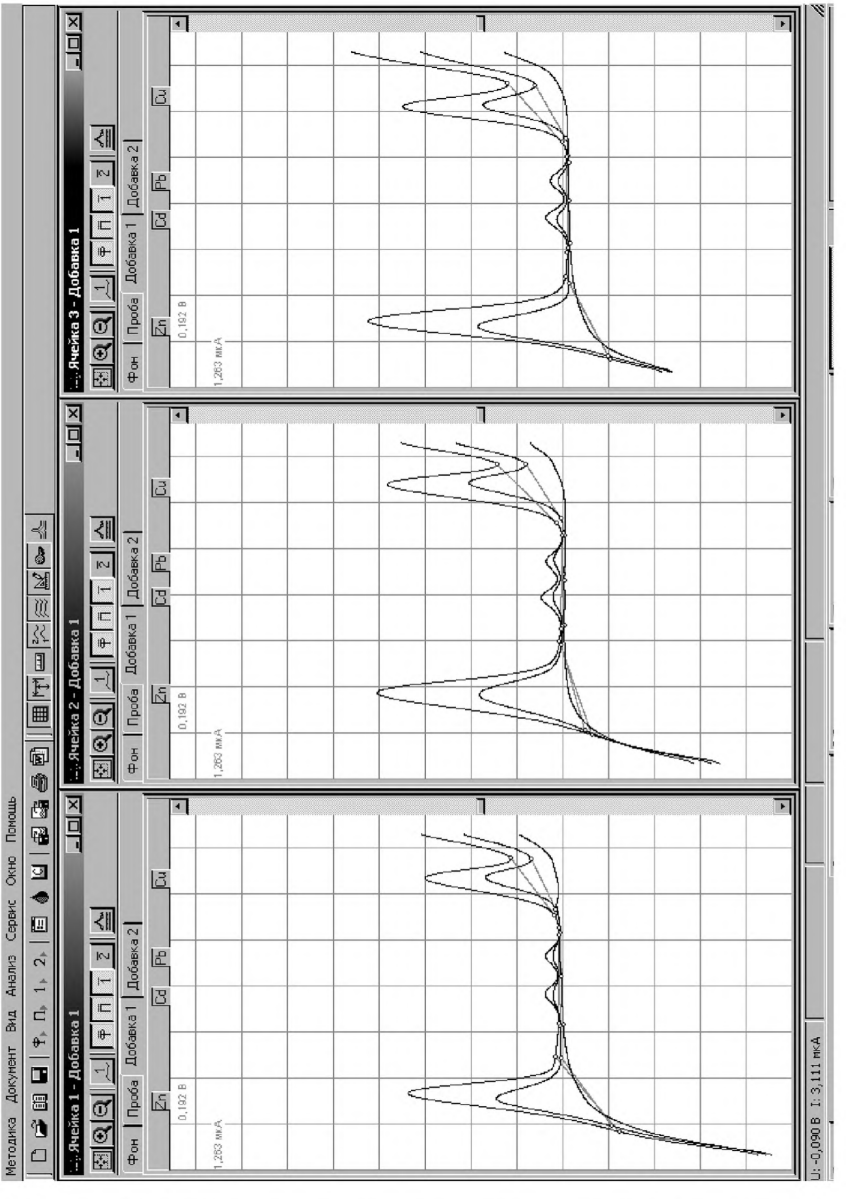


Рисунок 2. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов при одновременном определении цинка, кадмия, свинца и меди

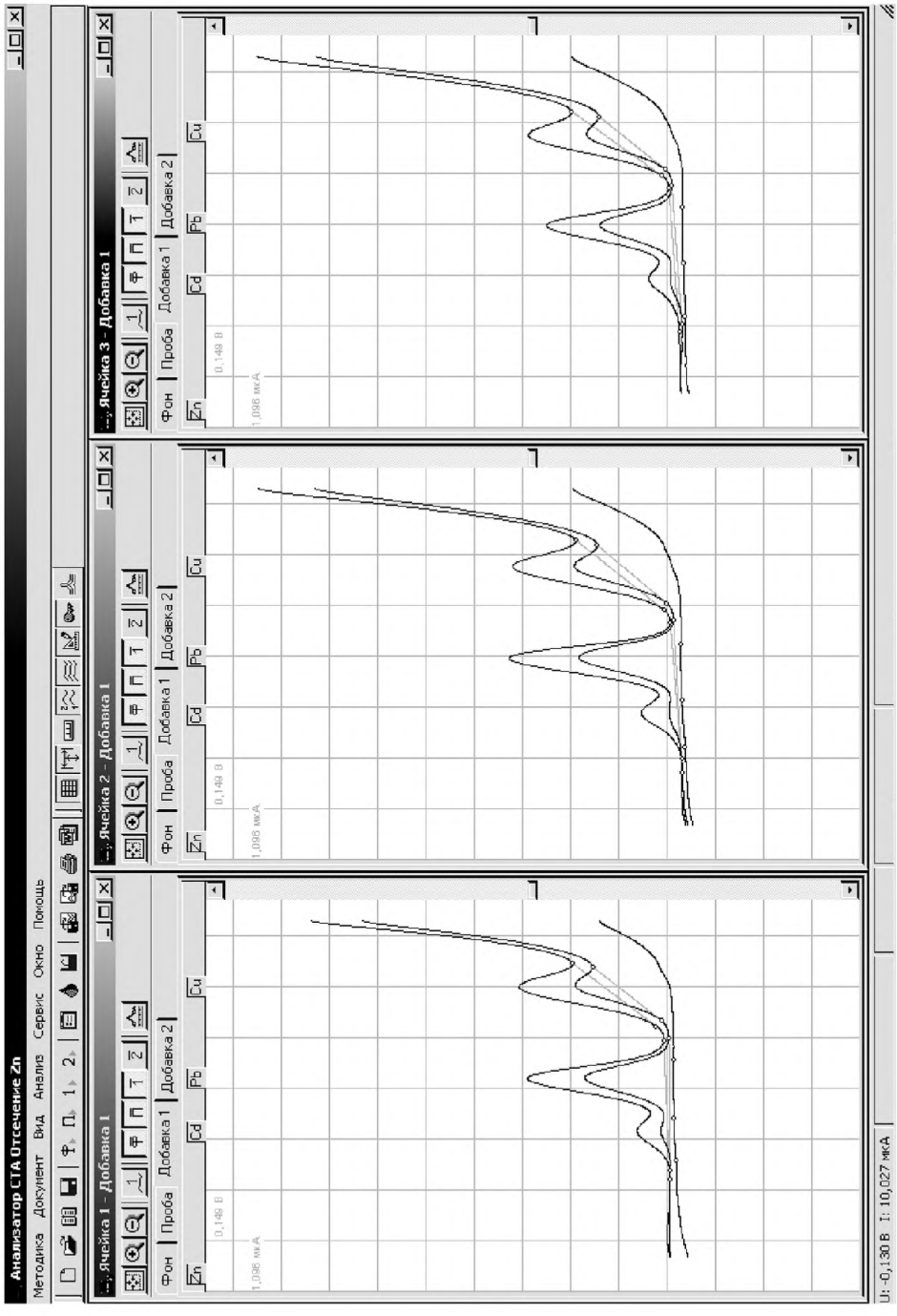


Рисунок 3. Вольтамперограммы пробы и пробы с добавками АС элементов при определении кадмия, свинца и меди (с отсечением цинка)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

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

[6] ТУ 2642-008-11764404-99 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Черемпей Е.Г. – н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО ««ЮМХ»;

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

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

Щукина Т.И. - н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ЮМХ».

© ООО «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

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

gost.e-ecolog.ru