Методика выполнения измерений зарегистрирована в Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан (регистрационный код KZ.07.00.00704-2007)

Методика внесена в Государственный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистрационный код ФР.1.31.2005.01552)

МУ 08-47/175

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

gost.e-ecolog.ru

ФЕРЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

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

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/175

Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ», регламентированная в МУ 08-47/175 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Объект анализа	Диапазон измеряемых концентраций *мышьяка*, мг/дм^3 или 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,%
Алкогольные и безалкогольные напитки	От 0,01 до 2,0 включ.	10	15	30
Молоко и молочные продукты	От 0,04 до 0,10 включ.	16	22	45
	Св. 0,1 до 4,0 включ.	11	15	30
Мясо, мясопродукты, птица, яйцо и продукты их переработки	от 0,002 до 3,0 включ.	10	14	34
Рыба, морепродукты, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	от 0,03 до 0,10 включ.	15	19	39
	Св. 0,10 до 10,0 включ.	10	14	34
Сахар и сахарная свекла	От 0,001 до 2,0 включ.	12	18	40

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

Объект анализа	Диапазон измеряемых концентраций ***мышьяка***, мг/дм^3 или мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Алкогольные и безалкогольные напитки	От 0,01 до 2,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Молоко и молочные продукты	От 0,04 до 0,10 включ.	$0,45 \cdot \overline{X}$	$0,62 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,1 до 4,0 включ.	$0,31 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мясо, мясопродукты, птица, яйцо и продукты их переработки	от 0,002 до 3,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Рыба, морепродукты, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	от 0,03 до 0,10 включ.	$0,42 \cdot \overline{X}$	$0,53 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,10 до 10,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Сахар и сахарная свекла	От 0,001 до 2,0 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства 16 февраля 2005 г

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
« 16 » февраля 2005 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н.Рузаев
« » 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
« » 2005 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____М.М.Чухланцева
« » 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
« 16 » февраля 2005 г

ФЕРЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

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

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
«__»_____ 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
«_16_» _февраля_ 2005 г.

МУ 08-47/175
(по реестру метрологической службы)

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

взамен 08-47/57, 08-47/058, 08-47/061, 08-47/062, 08-47/063

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
« 16 » февраля 2005 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/175) устанавливает методику выполнения измерений при анализе проб пищевых продуктов и продовольственного сырья:

- **алкогольных напитков** (водка, коньяк, крепленые и сухие вина и др.), **безалкогольных напитков** (овощные и фруктовые соки, компоты, напитки и др.) с содержанием железа не более 15 мг/дм^3 и меди не более 5 мг/дм^3;
- **молока и кисломолочных продуктов** (кефир, ряженка, сыр, сметана, творог, кефир, йогурт и т.п.);
- **мяса, мясопродуктов, птицы, яиц и продуктов их переработки**;
- **рыбы, морепродуктов**, нерыбных объектов промысла и продуктов, вырабатываемых из них;
- **сахара и сахарной свеклы**

и устанавливает порядок определения массовых концентраций мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в диапазонах концентраций, указанных в таблице 1.

Если концентрация элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 656-79 Соки плодовые и ягодные натуральные. Технические условия

ГОСТ 657-79 Соки плодовые и ягодные с сахаром. Общие технические условия

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

ГОСТ 1973-73 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 (СТ СЭВ 810-77) Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6606-83 Рыба мелкая горячего копчения (копчушка). Технические условия

ГОСТ 6687.0-86 Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7269–79 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

ГОСТ 7447-97 Рыба горячего копчения. Технические условия

ГОСТ 7448-96 Рыба соленая. Технические условия

ГОСТ 7449-96 Рыбы лососевые соленые. Технические условия

ГОСТ 7453-86 Пресервы из разделанной рыбы. Технические условия

ГОСТ 7630-96 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки. Маркировка и упаковка

ГОСТ 7631-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 7702.0–74 Мясо птицы. Методы отбора образцов. Органолептические методы оценки качества

ГОСТ 7636-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа

ГОСТ 8625-77 Манометр. Технические условия

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

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

ГОСТ 9792–73 Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины, говядины и мяса других видов убойных животных и птиц. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 10652–73 Соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная (трилон Б)

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 12569-85 Сахар. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия

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

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

ГОСТ 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 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 24896-81 Рыба живая. Технические условия

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

ГОСТ 25892-83 Сок виноградный натуральный. Технические условия

ГОСТ 26809–86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора и подготовки проб к анализу

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

ГОСТ 28539-90 Соки плодово-ягодные спиртованные. Технические условия

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 29135-91 Соки фруктовые. Общие технические условия

ГОСТ 28698-90 Рыба мелкая соленая. Общие технические условия

ГОСТ 30004.2–93 Майонезы. Правила приемки и методы испытаний

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

ГОСТ Р 51493-99 Рыба разделанная и неразделанная мороженая. Технические условия

ГОСТ Р 51494-99 Филе из океанических и морских рыб мороженое. Технические условия

ГОСТ Р 51495-99 Кальмар мороженый. Технические условия

ГОСТ Р 51496-99 Креветки сырые, бланшированные и вареные мороженые. Технические условия

ГОСТ Р 51497-99 Рыба, ракообразные и каракатица. Размерные категории

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51962-2002 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно–вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка

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

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

3 СУЩНОСТЬ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Методика анализа основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки (рисунок 1). Электроактивной формой для ИВ-измерений является мышьяк в степени окисления (3+); электронакопление проводят на электроде в форме As (0); аналитический сигнал на вольтамперной кривой получают в результате электрохимической реакции $As(0) \rightarrow As(3+)$.

Растворение навески и окисление при этом всех форм мышьяка до As(5+) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и перекиси водорода в присутствии солей магния. После упаривания полученного раствора стаканчик с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при 450 °С для сжигания органических веществ (ОВ). Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток восстановителя и серной кислоты удаляют кратковременным нагреванием в муфельной печи.

Осадок, содержащий As (3+), растворяют в фоновом электролите, представляющем раствор трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 при значениях pH от 3,5 до 4,5.

При этом присутствующие в пробе медь и железо, мешающие ИВ измерению мышьяка, связываются в прочные комплексы.

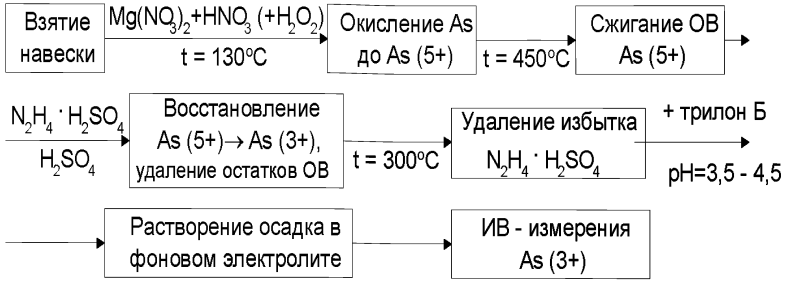


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб на содержание мышьяка

В электрохимической ячейке из полученного раствора As (3+) накапливается в виде As (0) на золотографитовом электроде в течение заданного времени электролиза за 2 - 5 мин при потенциале электролиза (Е), равном минус 1,0 В отн. хлорсеребряного электрода. Процесс электрорастворения As (0) с поверхности электрода проводят при линейном изменении потенциала в положительную сторону до потенциала растворения золота.

Потенциал анодного пика мышьяка находится в интервале от 0,01 В до 0,05 В при значении pH 3 - 4.

Массовую концентрацию мышьяка в пробе определяют методом добавок аттестованных смесей (АС) ионов мышьяка (3+).

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Объект анализа	Диапазон измеряемых концентраций мышьяка, мг/дм^3 или 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,%
Алкогольные и безалкогольные напитки	От 0,01 до 2,0 включ.	10	15	30
Молоко и молочные продукты	От 0,04 до 0,10 включ.	16	22	45
	Св. 0,1 до 4,0 включ.	11	15	30
Мясо, мясопродукты, птица, яйцо и продукты их переработки	От 0,002 до 3,0 включ.	10	14	34
Рыба, морепродукты, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	От 0,03 до 0,10 включ.	15	19	39
	Св. 0,10 до 10,0 включ.	10	14	34
Сахар и сахарная свекла	От 0,001 до 2,0 включ.	12	18	40

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 К работе с полярографом или вольтамперометрическим анализатором типа СТА или др., нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуата-

ции прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Прибор и мешалка 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 12.1.009.

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 Соли мышьяка ядовиты, поэтому их хранят в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении аттестованных смесей. С легко летучими соединениями мышьяка (AsH_3, $AsCl_3$, As_2O_3) работают только в вытяжном шкафу.

5.1.7 Проанализированные растворы собирают в специальные емкости (бутыли)

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производится лаборантом или химиком–аналитиком, владеющим техникой вольтамперометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10) ° С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Влажность воздуха не более 80 %;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

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

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

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

6.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

6.1.1 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [1];

или анализатор вольтамперометрический СТА [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

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

6.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод - золотографитовый на основе графита;
- электрод сравнения - хлоридсеребряный 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.

6.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250 ± 1) атм. по ГОСТ 8625.

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

6.1.5 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01 - 1,00 $см^3$ (10-1000 мкл) типа П1 или другого типа [3].

6.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке (для анализаторов, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока).

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

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

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ± 25 ^{0}С ;

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

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

6.1.10 Щипцы тигельные [5].

6.1.11 Линейка мерительная по ГОСТ 17435.

6.2 Посуда

6.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,10; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

6.2.2 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 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$; бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0; 20,0 $см^3$.

6.2.3 Кварцевые стаканчики вместимостью 20 - 25 $см^3$.

6.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

6.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.3 Реактивы и материалы

6.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка (3+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,01 $г/дм^3$. Например, ГСО 3397-86 - раствор ионов мышьяка с концентрацией 0,100 $г/дм^3$ (100 $мг/дм^3$); ГСО 7264-96 - раствор ионов мышьяка с концентрацией 1,0 $г/дм^3$ (1000 $мг/дм^3$) и др.

6.3.2 Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

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

6.3.4 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 осч или по ГОСТ 4461 х.ч.

6.3.5 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 осч или по ГОСТ 4204 х.ч.

6.3.6 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

6.3.7 Вода бидистиллированная [6] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3%-ного раствора калия марганцовокислого на 1 $дм^3$ дистиллированной воды).

6.3.8 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

6.3.9 Калий хлористый [7].

6.3.10 Магния оксид по ГОСТ 4526 ч.д.а или магния нитрат по ГОСТ 11088 ч.

6.3.11 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 ч или ч.д.а.

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

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

6.3.14 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

6.3.15 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

6.3.16 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 - 14).

6.3.17 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

6.3.18 Бумага масштабно-координатная.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗОВ

7.1 Отбор проб

Отбор проб продовольственного сырья и пищевых продуктов для анализа проводят в соответствии с ГОСТ, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов продовольственного сырья и пищевых продуктов: по ГОСТ 26809 – отбор проб молока и молочных продуктов; по ГОСТ 7269; ГОСТ 9792; ГОСТ 7702.0 и др. – проб мяса и мясных продуктов; по ГОСТ 7631 и др. – проб рыбы, морских млекопитающих и беспозвоночных и продуктов их переработки; по ГОСТ 30004.2 – проб майонезов и др.

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельных и одну резервную пробу. Резервной является третья параллельная проба, применяемая в случае неудовлетворительных результатов при проверке сходимости (по 12.1) двух первых.

7.2 Подготовка приборов к работе

Подготовка и проверка полярографа или вольтамперометрических анализаторов, самописца, цифрового вольтметра или компьютера производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

7.3 Подготовка лабораторной посуды

Новую 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 450 °С – 500 °С в течение 5 – 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтром с сухой питьевой содой, споласкивают водопроводной водой, чистой разбавленной азотной кислотой и бидистиллированной водой и прокаливают в муфельной печи при температуре 450 °С – 500 °С в течение 5 – 10 мин. Мышьяк (3+) не адсорбируется стенками стаканчиков, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (отсутствие мышьяка) перед каждым анализом. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

7.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

7.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод (ГЭ) изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с

диаметром рабочей поверхности 3 мм.

7.3.1.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (около 10 см^3) помещают в электролитическую 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 60 с.

7.3.1.2 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. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 300 с (при перемешивании раствора). Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

7.3.1.3 После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не протирают, а ополаскивают только бидистиллированной водой или обрабатывают электрохимически в растворе серной кислоты концентрации 0,1 мг/дм^3 по 7.3.1.1.

7.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 2-х ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод следует хранить, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Основным раствором мышьяка является государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением концентрации 100,0 мг/дм^3.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора мышьяка для проведения серийных анализов проб возможно приготовление раствора As (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3 из ангидрида мышьяковистого (оксида мышьяка) As_2O_3 (согласно ГОСТ 4212).

Для этого на аналитических весах берут навеску 0,660 г ангидрида мышьяковистого, растворяют в 40,0 см^3 натрия гидроксида концентрации

2,0 моль/дм^3, нейтрализуют раствором серной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3 и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 100,0 см^3.

7.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 с содержанием по 10,0; 5,0; 1,0 и 0,5 мг/дм^3 мышьяка готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 и 10,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Т а б л и ц а 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) мышьяка

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора мышьяка	Срок годности, сут
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1	30
100,0	1,25	25,0	5,0	АС-2	14
10,0	2,50	25,0	1,0	АС-3	7
10,0	0,50	10,0	0,5	АС-4	7

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

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

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

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

7.4.6 Раствор серной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 12,0 см^3 концентрированной серной

кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.7 Рабочий раствор нитрата магния концентрации 0,2 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов:

а) Навеску (2,96 ± 0,01) г $Mg(NO_3)_2$ растворяют в колбе вместимостью 100,0 см^3 бидистиллированной водой с добавлением 1 – 2 капель концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой;

б) Навеску (0,80 ± 0,01) г MgO 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.

7.4.8 Рабочий раствор трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов:

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

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

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

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

7.4.10 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 ^oC) азотная кислота должна быть концентрации 12 моль/дм^3.

7.5 Подготовка проб

Для проведения количественного химического анализа берут две параллельные пробы и одну резервную пробу.

Подготовку проб пищевых продуктов и продовольственного сырья для анализа на определение массовой концентрации мышьяка проводят следующим образом:

7.5.1 Подготовка проб ***алкогольных напитков*** (водка, коньяк, крепленые и сухие вина и др.), ***безалкогольных напитков*** (овощные и фруктовые соки, компоты, напитки и др.) с содержанием железа не более 15 мг/дм^3 и меди не более 5 мг/дм^3

Навеска пробы анализируемого объекта (***напитка***) зависит от содержания мышьяка, а также мешающих его определению железа (до соотношения 1:150) и меди (1:50).

Для ***вина или сока*** она составляет 0,3 - 1,0 г; для ***водки, спирта*** - 1,0 - 2,0 г. Если плотность напитка мало отличается от 1,0 г/см^3, то взятие навески можно заменить известным объемом, взятым с помощью пипетки.

Пробы помещают в чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по 7.2, добавляют 0,5 см^3 раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/дм^3, 2,0 см^3 перегнанной азотной кислоты помещают стаканчики на плитку или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 °С – 90 °С на 30 – 40 мин. Затем увеличивают температуру до 120 °С и упаривают до влажных солей.

После этого добавляют 1,0 см^3 перегнанной азотной кислоты и 0,5 см^3 концентрированной перекиси водорода и упаривают до влажных солей. Повторно добавляют те же реактивы в тех же пропорциях и упаривают до сухого остатка.

Стаканчики с остатком пробы помещают в муфельную печь или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», разогретые до 450 °С и прокаливают в течение 5 мин до получения белого остатка. Если после прокаливания в осадке присутствуют несгоревшие частицы (черные, серые), осадок снова обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода, как указано выше и снова прокаливают в муфельной печи или комплексе.

К слегка охлажденному остатку добавляют по 0,5 см^3 бидистиллированной воды (для смачивания остатка), 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты (омывая стенки стаканов) и несколько кристаллов сернокислого гидразина (примерно 0,01 г).

Смесь осторожно нагревают до удаления воды и "отдымляют" на плитке или комплексе (при температуре 300 °С) для полного удаления серной кислоты и разложения избытка гидразина.

К сухому белому остатку пробы добавляют 1,0 - 2,0 см^3 раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3, омывая стенки стаканчиков, выдерживают 2 - 3 мин до полного растворения осадка. Затем доводят объем бидистиллированной водой до 5,0 - 10,0 см^3 (при этом pH раствора должна быть 3,5 - 4,5).

7.5.2 Подготовка проб ***молока или молочных продуктов***

Навеска анализируемой пробы зависит от содержания мышьяка. Для проб молока и молочных продуктов она составляет 1,0 г, для сыра - 0,5 г.

7.5.2.1 Навеску пробы анализируемого продукта, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 см^3, добавляют 1,5 - 3,0 см^3 раствора нитрата магния $Mg(NO_3)_2$ концентрации 0,2 моль/дм^3; (4,0 ± 0,5) см^3 концентрированной перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с темпе-

ратурой 80 °С - 100 °С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 120 °С - 130 °С до влажных солей (при открытой крышке комплекса). Повторно обрабатывают пробу 1,0 $см^3$ азотной кислоты с добавлением 0,5 $см^3$ пероксида водорода. Эту операцию повторяют 5 – 6 раз. Последний раз упаривают пробу до сухого остатка.

7.5.2.2 Помещают стаканчик с сухим остатком пробы в разогретую до (450 ± 5) °С муфельную печь или нагревают до этой же температуры в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при закрытой крышке и выдерживают в течение 5 мин. После прокаливания остаток в стаканчике не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки концентрированной азотной кислотой и перекиси водорода повторяют. После получения остатка однородного цвета его охлаждают, добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов (примерно 0,01 г) сернокислого гидразина. Стаканчик помещают вновь на плитку или в комплекс пробоподготовки при температуре 300 ^{0}С (при открытой крышке) и упаривают досуха (до полного прекращения выделения паров SO_3 со стенок стаканчика).

Стаканчик охлаждают, добавляют 2,0 - 4,0 $см^3$ трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$; 6,0 - 8,0 $см^3$ бидистиллированной воды.

Проба готова к ИВ измерению.

7.5.3 Подготовка проб ***мяса, мясопродуктов, птицы, яиц и продуктов их переработки***

Навеску пробы анализируемого продукта массой 0,15 - 0,50 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 $см^3$, добавляют 1,5 - 3,0 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$; (4,0 ± 0,5) $см^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 ^{0}С - 100 ^{0}С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 120 °С - 130 ^{0}С до влажных солей (при открытой крышке комплекса). Повторно обрабатывают пробу 1,0 $см^3$ азотной кислоты с добавлением 0,5 $см^3$ пероксида водорода. Эту операцию повторяют 5 - 6 раз. Затем упаривают пробу до сухого остатка.

Далее повторяют операции по 7.5.2.2 настоящей методики.

7.5.4 Подготовка проб ***рыбы, морепродуктов, нерыбных объектов промысла и продуктов, вырабатываемых из них***

Навеску пробы анализируемого продукта массой 0,5 – 1,0 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в чис-

тый кварцевый стаканчик объемом 20,0 $см^3$, добавляют 1,5 - 3,0 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$; (4,0 ± 0,5) $см^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 ^{0}С - 100 ^{0}С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 120 ^{0}С – 130 ^{0}С до влажных солей (при открытой крышке комплекса). Повторно обрабатывают пробу 1,0 $см^3$ азотной кислоты с добавлением 0,5 $см^3$ перекиси водорода. Эту операцию повторяют 5 - 6 раз. Затем упаривают пробу до сухого остатка.

Далее повторяют операции по 7.5.2.2 настоящей методики.

7.5.5 Подготовка проб ***сахара и сахарной свеклы***

Навеску пробы анализируемого продукта массой 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 - 25 $см^3$, подготовленный по 7.2, добавляют (2,0 ± 0,5) $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 1,0 $см^3$ концентрированной перекиси водорода и 1,0 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$. Стаканчик с пробой помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 °С - 90 °С и выдерживают 30 – 40 мин. Затем увеличивают температуру до 120 °С – 130 °С и упаривают раствор до влажных солей при этой температуре (не доводя до обугливания пробы).

После этого добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода и упаривают до влажных солей. Повторно добавляют те же реактивы в тех же пропорциях и упаривают до сухого остатка.

Увеличивают температуру комплекса «Темос-Экспресс» до 450 °С, или переносят стаканчик в муфельную печь, разогретую до этой же температуры, и выдерживают в течение 5 – 7 мин.

Затем стаканчик вынимают из печи или комплекса пробоподготовки, охлаждают, добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,01 г сернокислого гидразина, помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 300°С, упаривают раствор досуха, до полного удаления паров серной кислоты со стенок стаканчика. Стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 2,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Тщательно перемешивают.

Проба готова к ИВ измерению.

7.5.6 При анализе проб пищевых продуктов и продовольственного сырья "холостую" пробу делать не обязательно, так как мышьяк ни в реактивах, ни в воде не обнаружен. Посуда отмывается от мышьяка очень

легко. Исключение составляет случай, когда мышьяк присутствует в реактивах, тогда "холостую" пробу анализировать необходимо.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по ***приложениям Б*** настоящей методики.

Выполнение измерений с использованием серийного полярографа (типа ПУ-1, РВА-2 и др.) проводят по разделам 8.2 – 8.5 настоящей методики.

8.1 При выполнении ИВ измерений проводят следующие операции

- задают программу, включающую оптимальные электрохимические параметры ИВ измерений согласно таблицы 3 и приложения Б.
- выполняют измерение в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или по приложению Б (для анализатора СТА).
- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) мышьяка в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) мышьяка в растворе с введенной добавкой АС мышьяка.

Величины аналитических сигналов (пиков) мышьяка пропорциональны массовой концентрации мышьяка. Значение потенциала анодного пика мышьяка в выбранных условиях (таблица 3) находится в интервале от 0,01 В до 0,05 В относительно х.с.э. при значении pH раствора 3 – 4.

Таблица 3 - Основные электрохимические параметры проведения измерений

Параметры	***Полярограф универсальный***	***СТА***
Двухэлектродная система измерения	+	+
Развертка потенциала	Постоянноток-овая	Накопи-тельная
Электроды: Индикаторный (рабочий) Сравнения	Золотографитовый Хлоридсеребряный	
Поляризующее напряжение для электронакопления элемента, В	- 1,0	
Потенциал начала регистрации вольтамперограмм, В	- 0,6	
Конечное напряжение развертки, В	+ 0,6	

Параметры	***Полярограф универсальный***	***СТА***
Диапазон развертки потенциалов (начала регистрации вольтамперной кривой и конечное напряжение развертки), В	От - 0,6 до + 0,6	
Потенциал пика, В	от 0,01 В до 0,05 В отн.х.с.э. при значении pH раствора 3 – 4	0,05 ± 0,05
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	100	
Время накопления, мин	5	1 – 2
Фоновый электролит	раствор трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3	

Выполнение измерений с использованием серийного полярографа:

8.2 Проверка электрохимической ячейки

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

Оптимальными считают такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в фоновом растворе, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм).

Для проверки электрохимической ячейки выполняют следующие операции:

8.2.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3 с помощью пипетки или дозатора вносят 2,0 см^3 раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 10,0 см^3. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку.

Фоновым электролитом является полученный раствор трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3

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

электрод сравнения, устанавливают потенциал 0,60 В. Устанавливают чувствительность прибора, равную 1 · 10^{-8} А/мм.

8.2.3 Включают газ (азот) и пропускают его через испытуемый раствор в течение 60 с.

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

8.2.5 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита при потенциале минус 1,0 В в течение 60 - 300 с при перемешивании раствора инертным газом, вибрирующим или вращающимся электродом, или магнитной мешалкой.

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

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

8.2.8 Операции по 8.2.5 - 8.2.7 повторяют три раза.

8.2.9 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков - аналитических сигналов мышьяка в области потенциалов от 0,01 В до 0,05 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают. При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме заменяют индикаторный электрод или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов мышьяка, стаканы и используемые растворы считаются чистыми.

8.3 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка

8.3.1 В проверенный по 8.2.5 – 8.2.7 чистый раствор фонового электролита объемом 10,0 см^3 ($V_{пр}$) вносят 0,02 см^3 (V_{AC}) аттестованной смеси (раствора) мышьяка концентрации 10,0 мг/дм^3 (C_{AC}). Получают контрольную пробу, содержащую 0,02 мг/дм^3 мышьяка.

8.3.2 Помещают стаканчик с контрольной пробой мышьяка в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 8.2.5 – 8.2.7, сократив время электронакопления до 60 - 120 с.

8.3.3 Измеряют высоту аналитического сигнала - анодного пика мышьяка от остаточного тока до вершины пика от 0,01 до 0,05 В с помощью линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1).

8.3.4 В тот же раствор вносят повторно такую же добавку АС мышьяка. Проводят измерение пика мышьяка по 8.2.5 – 8.2.7 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала мышьяка с добавкой АС (I_2) .

8.3.5 Рассчитывают содержание (X) мышьяка в контрольной пробе по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{проб}}, \text{ мг/дм}^3 \quad (1)$$

8.3.6 Если полученное значение концентрации мышьяка не отличается от контрольного значения (равного 0,02 мг/дм^3) более чем на 20 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к анализу пробы.

8.3.7 Если полученное значение концентрации мышьяка (*X*) отличается от контрольного (0,02 мг/дм^3) более, чем на 20 %, то операции по 8.2.1 - 8.2.7 повторяют с другим стаканчиком, с чистым фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то золотографитовый электрод готовят заново по 7.3.

8.3.8 Поднимают электроды и содержимое стаканов выливают в сборник растворов мышьяка.

8.4 ИВ измерения при определении массовой концентрации мышьяка в пробе

8.4.1 Стаканчик с подготовленной по 7.5.1 – 7.5.5 пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

8.4.2 Повторяют последовательность операций по 8.2.2 – 8.2.7, установив время электролиза в зависимости от ожидаемого содержания мышьяка в соответствии с таблицей 5.

8.4.3 Если высота аналитического сигнала мышьяка в области потенциалов от 0,01 В до 0,05 В будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электронакопления.

8.4.4 Операции по 8.2.5 – 8.2.7 повторяют три раза в выбранных условиях.

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

8.4.6 В стаканчик с анализируемым раствором пробы 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 аттестованной смеси мышьяка рекомендованной концентрации (таблице 4), вносят пипеткой или дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. Объем добавленной аттестованной смеси мышьяка ($V_{доб}$) не должен превышать 5 % от объема раствора измеряемой пробы в электрохимической ячейке. Величина аналитического сигнала мышьяка после введения добавки аттестованной смеси мышьяка должна увеличиваться в 1,5 – 3 раза.

Таблица 4 – Рекомендуемые объемы, концентрации и время при регистрации вольтамперограмм при анализе проб пищевых продуктов и продовольственного сырья на содержание ***мышьяка***

Диапазон определяемых концентраций мышьяка, мг/дм^3 или мг/кг	0,001 – 0,1	0,1 – 1,0	1,0 - 4,0
Объем анализируемой пробы, см^3	1,0	1,0	1,0 – 0,5
Время электронакопления, мин	5	5	5
Концентрация АС для добавок, мг/дм^3	1 - 10	10	10
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,01	0,01	0,02

8.4.7 Регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы и раствора пробы с добавкой АС мышьяка выполняют при одних и тех же режимах работы прибора до получения трех или более воспроизводимых вольтамперограмм.

Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС мышьяка по 8.2.5 – 8.2.7 три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

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

8.4.9 Если пик мышьяка искажается следующим пиком меди (при избытке меди более, чем в 20 раз), то берут аликвоту подготовленной анализируемой пробы. При вычислении концентрации мышьяка в этом случае учитывают коэффициент разбавления, т.е. $V_{мин}$ и $V_{ал}$ по 9.1.

8.4.10 Поднимают электроды и выливают содержимое стаканчика в сборник для слива соединений мышьяка. Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

8.4.11 Операции по 8.2.2 – 8.2.7 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

9 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании ***вольтамперометрического анализатора СТА*** в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций мышьяка в пробе (мг/дм^3 или мг/кг) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании ***полярографов*** в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов мышьяка, расчет массовых концентраций мышьяка в пробе (мг/дм^3 или мг/кг) проводят следующим образом:

9.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

9.1.2 Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (2):

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал}} \cdot \frac{V_{мин}}{m}, \qquad (2)$$

где: X_i – содержание мышьяка в анализируемой пробе, мг/дм^3 или мг/кг;

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

V_{AC} – объем добавки АС мышьяка, 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 – навеска или объем пробы, взятой для анализа, г или см^3;

$V_{мин}$ – объем минерализата, см^3;

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

9.1.3 Вычисления проводят по 9.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2

9.2 Проверка приемлемости результатов измерений

9.2.1 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 5.

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Объект анализа	Диапазон измеряемых концентраций ***мышьяка***, мг/дм^3 или мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для трех результатов параллельных определений), r^*
Алкогольные и безалкогольные напитки	От 0,01 до 2,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}33 \cdot \overline{X}$
Молоко и молочные продукты	От 0,04 до 0,10 включ.	$0{,}45 \cdot \overline{X}$	$0{,}53 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,1 до 4,0 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
Мясо, мясопродукты, птица, яйцо и продукты их переработки	от 0,002 до 3,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}33 \cdot \overline{X}$
Рыба, морепродукты, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	от 0,03 до 0,10 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{X}$	$0{,}50 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,10 до 10,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}33 \cdot \overline{X}$
Сахар и сахарная свекла	От 0,001 до 2,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{X}$
среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (3)$$

Абсолютное значение предела повторяемости указано в таблице 5 для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \qquad (4)$$

При выполнении условия (3) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

9.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно использовать результат третьего параллельного определения. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных

определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

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

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

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/дм^3 или мг/кг, Р=0,95, при условии $\Delta_Л \leq \Delta$,

где: X – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_Л$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории;

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

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

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

$$\Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta \quad . \qquad (6)$$

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

11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

11.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

11.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по МИ 2335-2003.

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

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

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

12.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 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 5.

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

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Объект анализа	Диапазон измеряемых концентраций ***мышьяка***, мг/дм^3 или мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Алкогольные и безалкогольные напитки	От 0,01 до 2,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Молоко и молочные продукты	От 0,04 до 0,10 включ.	$0{,}62 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,1 до 4,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мясо, мясопродукты, птица, яйцо и продукты их переработки	от 0,002 до 3,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Рыба, морепродукты, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	от 0,03 до 0,10 включ.	$0{,}53 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,10 до 10,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Сахар и сахарная свекла	От 0,001 до 2,0 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.		

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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

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

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 5.

Проверяют условие

$$r_K \le r \quad . \qquad (А.2)$$

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

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6,

$\overline{\overline{X}}$ - 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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (А.5)$$

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 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:

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

$\overline{X}^{/}$ - 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 5.

$\overline{X}$ - 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

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 12.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы с отсутствием данного элемента или очень 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:

$$К = \Delta_П = 0{,}84 \cdot \Delta . \qquad (А.10)$$

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 вольтамперометрического анализатора СТА для определения мышьяка

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

Б.1 Приготовление индикаторного золотографитового 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 ячейку анализатора СТА.

Б.1.2 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ,

трубочки для подачи газа.

Б.1.3 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="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">Постоянно-токовая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = I 1 - I 2
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="3"></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>
</table>

Диапазоны поиска пиков элементов:	
Элемент	-
Потенциал	0
Зона [+/- мВ]	0

Б.1.4 Запускают команду «**ФОН**», команду «**ПУСК**» и проводят пять циклов поляризации электродов. После этого выбирают команду «**ВЫХОД**» для следующего выбора файла.

Б.1.5 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды дистиллированной 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.

Б.1.6 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.</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">Постоянно-токовый
Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = I 1 - I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>Обработка раствора</td><td>0</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>Обработка электрода</td><td colspan="2">0
Цикл мс 1: -1,000
0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,800</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>Накопление</td><td>120 с</td><td>-0,500</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,500</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>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="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

Б.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**»

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.

Б.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.

Б.2.1 Для этого проводят следующие операции: из команды "**ВЫБОР**" выбирают файл «**AS**»

Б.2.2 В чисты 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").

Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

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

Трасса AS

Загружают или создают трассу анализа 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 rowspan="6">Постоянно-токовая
Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = I 1 - I 2
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 : -1,000
0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>60 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. 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 - Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент As
Потенциал 0,050
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Б.2.3 Запускают команду «**ПРОБА**», производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку («**УСРЕДНЕНИЕ**») (см. «Руководство пользователя») и переходят в команду «**ДОБАВКА**».

Б.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10 $мг/дм^3$ и запускают команду «**ДОБАВКА**», производят съемку вольтамперных кривых (три-пять раз), производят их обработку («**УСРЕДНЕНИЕ**») (см. «Руководство пользователя»)

Б.2.5 Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «**КОЛИЧЕСТВО**».

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

Б.2.6 После обработки вольтамперных кривых добавки («**УСРЕДНЕНИЕ**») смотрят «**СОДЕРЖАНИЕ**».

Б.2.7 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. Электроды готовы к работе.

Б.3 Измерения при анализе пробы на содержание мышьяка

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

Б.3.1 Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по 7.5 методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Б.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 три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают.

Б.3.3 После измерения по пробе сигнала As выходят из меню **ДЕЙСТВИЙ** по пробе и входят в меню "**ДОБАВКА**". Заполняют таблицу "**КОЛИЧЕСТВО**" в меню действий по **ДОБАВКЕ**. Например:

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

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС мышьяка в каждую ячейку и запускают команду **ИЗМЕРЕНИЕ** по добавке, нажав **"ПУСК"** в меню действий по «**ДОБАВКЕ**».

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

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание мышьяка завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «**СОДЕРЖАНИЕ**» и занести в «**АРХИВ**».

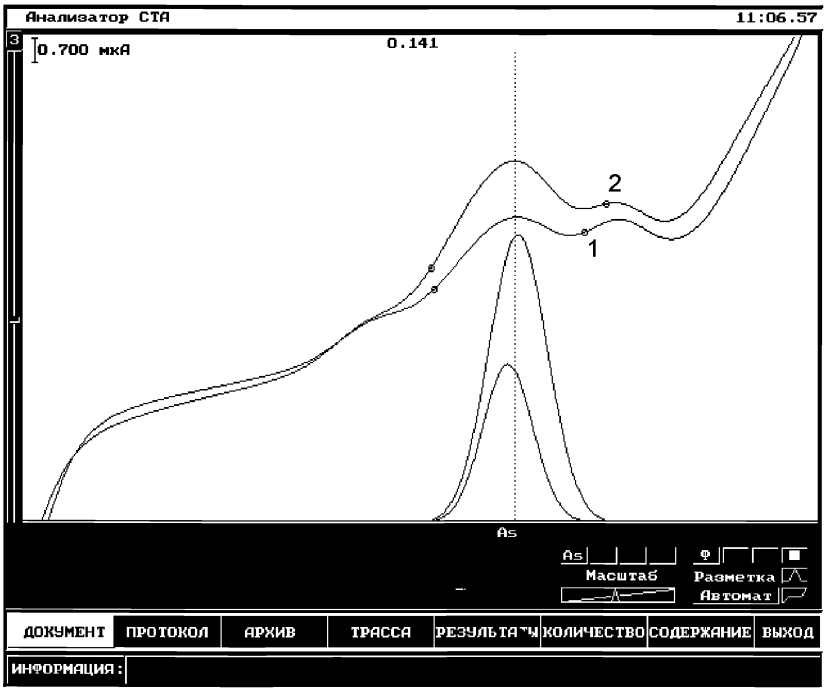


Рисунок 2. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в пробе (1) и в пробе с добавкой АС (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

[2] ТУ 4215-001-20694097-98 Анализатор вольтамперометрический СТА-1. Технические условия

[3] ТУ 64-1-3329-81 Дозаторы пипеточные П1-0,50 и П1-1,0

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

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

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

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

[8] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б. 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

выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)

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

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

- Электроды:
  - индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электрохимически 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;
  - тефлоновые трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Подготовка золотографитового индикаторного электрода (ЗГЭ)

Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (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**	**120**	**0,000**		-	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.

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»** или создают новую методику (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики») со следующими параметрами:

Трасса

Методика						
Наименование [**Мышьяк**]						
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		**3,0** мА			
Шаг развертки		**4** мВ			
Задержка 1		**95** %			
Задержка 2					
Начало импульса					
Окончание импульса					↓
Амплитуда				↓	
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	As	0,050	100	
2		0,000	0,000	

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

Измерение фона. В чистыq 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 по В.1.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,03 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,03 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

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

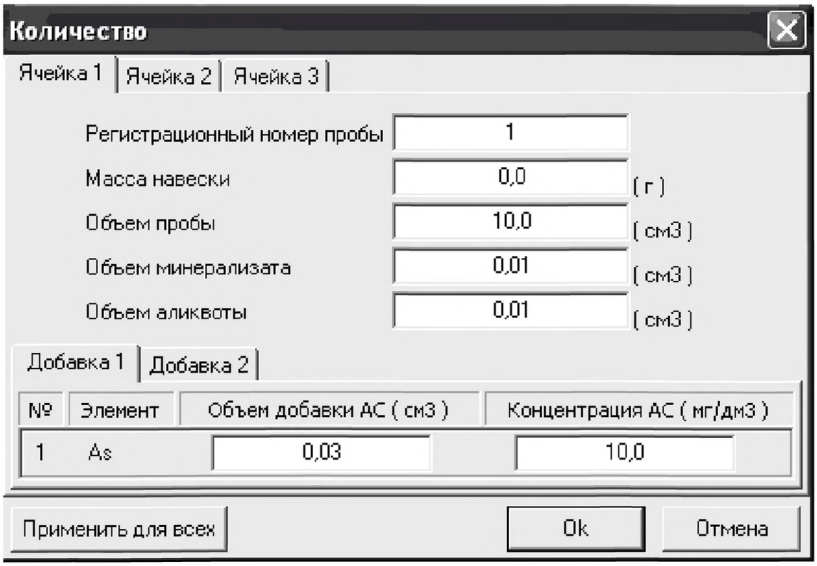
Запускают команду «  **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

Например:

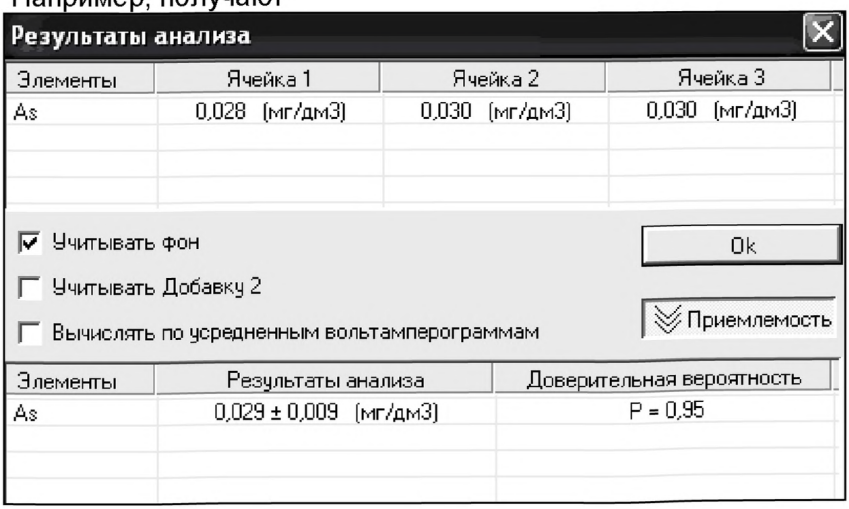


Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе. Заполняют таблицу «**Количество**»  ., например:



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. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку золото-графитовых электродов следует повторить еще раз.

Анализ пробы на 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 (после второй добавки).

Вычисление массовых концентраций определяемых элементов. В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем добавки и её концентрацию, объем аликвоты и минерализата ставят одинаковые числа.

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).

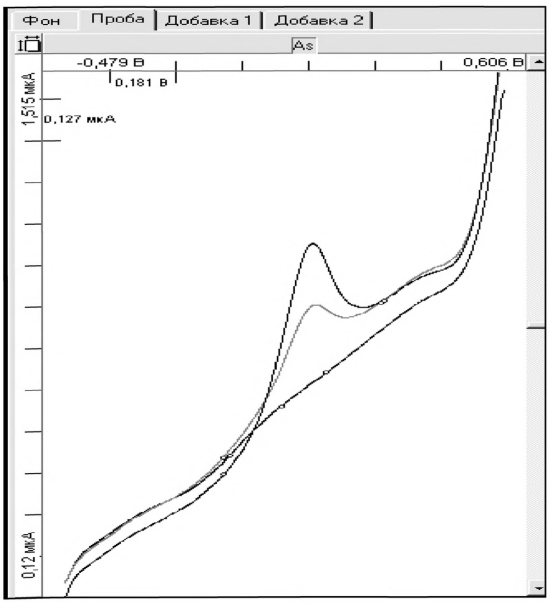


Рисунок 6. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка

ВНИИМС

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы"

119361, Москва, ул.Озерная, 46
Тел.: (095) 437 5577
E-mail: Office@vniims.ru
Факс:(095) 437 5666
Office.vniims@g23.relcom.ru
http:\www.vniims.ru

01.12.05 № 1035-37/317

На №

Погребенков В.М.
Довести до разработчиков методики.

Проректору по НР ТПУ
В.А. Власову
634050, г. Томск-50,
пр. Ленина, 30, ТПУ Россия

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик выполнения
измерений

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

Приложение: по тексту в 1 экз.

Зам. директора ВНИИМС В.А. Сковородников

Исп. Шаклеина Д.О.
437-37-01

Приложение

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

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	ФР.1.31.2005.01552
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/175 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГМНЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	**СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ** № 08-47/175 от 16 февраля 2005 г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

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

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

Щукина Т.И. - н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, ООО ВНПФ “ЮМХ”.

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, ***www.microlab.tpu.ru***

gost.e-ecolog.ru