Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора РФ
(регистрационный код ФР.1.31.2005.01454)

Методика выполнения измерений зарегистрирована в Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан
(регистрационный код KZ.07.00.00824 - 2008)

МУ 08-47/169

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

КОНСЕРВИРОВАННЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА И СВИНЦА

взамен МУ 08-47/050

Томск

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО 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

№ 08-47/169

(взамен 08-47/050)

Методика выполнения измерений массовой концентрации олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ», регламентированная в МУ 08-47/169 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

КОНСЕРВИРОВАННЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА И СВИНЦА

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

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Олово	От 0,2 до 1,0 включ.	6	12	25
	Св. 1,0 до 10 включ.		10	20
	Св. 10 до 400 включ.		7	15
Свинец	От 0,1 до 1,0 включ.	8	15	30
	Св. 1,0 до 5,0 включ.		12	25

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Олово	От 0,2 до 1,0 включ.	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,34 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 10 включ.		$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 10 до 400 включ.		$0,20 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,1 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 5,0 включ.		$0,34 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 10 декабря 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикуля
" 10 " декабря 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
" ___ " _____ 2004 г.

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

_____ М.М.Чухланцева
" ___ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
" ___ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
" 10 " декабря 2004 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО 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

“____” _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

“10” декабря 2004 г.

МУ 08-47/169
(по реестру метрологической службы)

КОНСЕРВИРОВАННЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА И СВИНЦА

взамен МУ 08-47/050

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

«10» декабря 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/169) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций олова и свинца при анализе проб консервированных пищевых продуктов (мясные, рыбные и овощные консервированные продукты), консервированного молока (сгущенного, концентрированного и т. п.), упакованных в сборную жестяную тару для продуктов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Методика применяется для количественного определения свинца и олова в диапазонах содержаний определяемых элементов, указанных в таблице 1.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе пробоподготовки. Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ 280-85 Консервы рыбные. Шпроты в масле. Технические условия

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

ГОСТ 1923-78 Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное в банках. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652-69 Реактивы. Лимонная кислота. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

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

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 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 13272-80 Консервы из печени рыб. Технические условия

ГОСТ 13799-81 Продукция плодовая, ягодная, овощная и грибная консервированная. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

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 15168-70 Консервы мясные. Печень в собственном соку. Технические условия

ГОСТ 15169-70 Консервы мясные "Сердце". Технические условия

ГОСТ 15170-91 Консервы мясные "Говядина измельченная". Технические условия

ГОСТ 15842-90 Горошек зеленый консервированный. Технические условия

ГОСТ 15877-70 Кукуруза сахарная консервированная. Технические условия

ГОСТ 15979-70 Фасоль стручковая консервированная. Технические условия

ГОСТ 16676-71 Консервы рыбные. Уха и супы. Технические условия

ГОСТ 16978-99 Консервы рыбные в томатном соусе. Технические условия

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 17472-72 Консервы. Голубцы или перец, фаршированные мясом и рисом

ГОСТ 17649-72 Консервы. Фасоль или горох со шпиком или свиным жиром в томатном соусе. Технические условия

ГОСТ 17707-72 Консервы мясные. Бекон рубленый. Технические условия

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

ГОСТ 18300-87 Реактивы. Спирт этиловый высшей очистки. Технические условия

ГОСТ 18056-88 Консервы. Креветки натуральные. Технические условия

ГОСТ 18077-72 Консервы. Соусы фруктовые. Технические условия

ГОСТ 18423-97 Консервы из кальмара и каракатицы натуральные. Технические условия

ГОСТ 19341-73 Консервы рыбные. Печень рыб с растительными добавками. Технические условия

ГОСТ 19477-74 Консервы плодоовощные. Технологические процессы. Термины и определения

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 условия

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

ГОСТ 26671-85 Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

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

ГОСТ 28589-90 Консервы мясные "Мясо птицы в собственном соку". 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 29275-92 Консервы рыбные в соусах диетические. Технические условия

ГОСТ 29276-92 Консервы рыбные для детского питания. Технические условия

ГОСТ 30650-99 Консервы птичьи для детского питания. Общие технические условия

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

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

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

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Сущность методики выполнения измерений основана на проведении процесса предварительной подготовки проб консервированных пищевых продуктов и дальнейшем инверсионно-вольтамперометрическом (ИВ) измерении аналитических сигналов элементов в растворе подготовленной пробы.

3.1 Измерение массовых концентраций олова и свинца выполняют методом инверсионной вольтамперометрии в растворе пробы после ее предварительной пробоподготовки

3.2 Принцип метода инверсионной вольтамперометрии состоит в концентрировании определяемых элементов на электроде в растворе подготовленной пробы и последующем электрорастворении концентрата при определенном режиме изменения потенциала.

3.3 Определение массовых концентраций олова и свинца проводят путем электролиза их ионов на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) при заданном отрицательном потенциале, равном минус 1,30 В в течение заданного времени.

Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрацию аналитических сигналов (анодных пиков олова и свинца) проводят при линейно меняющемся потенциале от минус 0,80 В до минус 0,05 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора. Максимальный анодный ток регистрируется при определенном потенциале, характерном для каждого элемента и линейно зависит от концентрации.

Потенциал максимума суммарного анодного пика олова и свинца на фоне соляной кислоты равен минус (0,4 ± 0,1) В.

Потенциал максимума анодного пика свинца на фоне лимонной кислоты или оксалата натрия равен минус (0,4 ± 0,1) В.

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

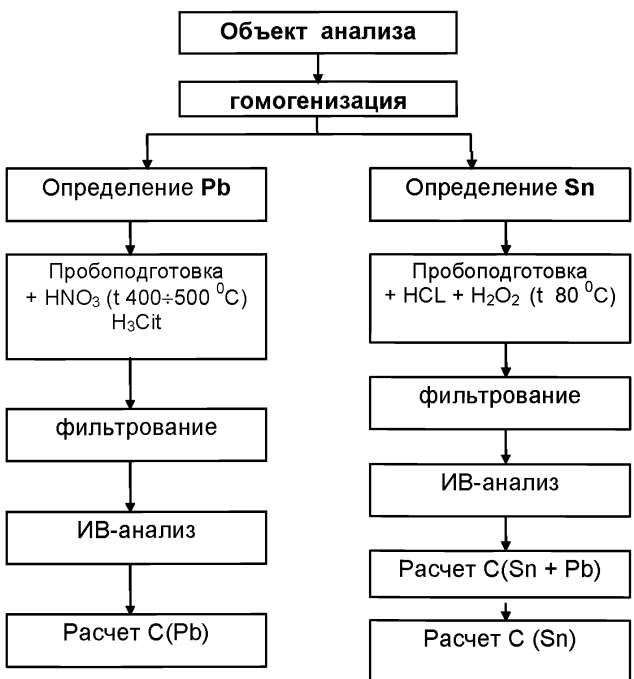
3.4 Аналитические сигналы олова и свинца на фоне разбавленных кислот регистрируются при одном и том же потенциале, имеют одинаковую форму и практически неразделимы. Данная методика основана на разностном способе определения массовых концентраций данных элементов:

- выполняют измерение суммарной массовой концентрации олова и свинца в пробе на фоне соляной кислоты;

- выполняют измерение массовой концентрации свинца в пробе на фоне лимонной кислоты;
- рассчитывают массовую концентрацию олова в пробе по разности предыдущих величин.

Примечание. Допускается использовать растворы натрия щавелевокислого, фосфорной кислоты, ацетатный буферный раствор (со значением pH = 4,67) в качестве фона для определения массовой концентрации свинца.

3.5 Алгоритм определения олова и свинца в пробах твердых консервированных продуктов приведена на рисунке 1.



Концентрация элемента в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей (АС) или градуировочных растворов.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии в пробах консервированных пищевых продуктов, упакованных в жестяную тару, 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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Олово	От 0,2 до 1,0 включ.	6	12	25
	Св. 1,0 до 10 включ.		10	20
	Св. 10 до 400 включ.		7	15
Свинец	От 0,1 до 1,0 включ.	8	15	30
	Св. 1,0 до 5,0 включ.		12	25

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами.

5.1.2 Необходимо соблюдать требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

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

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

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

5.2 Требования к квалификации операторов

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха, °С 25 ± 10
- Атмосферное давление, мм.рт.ст 760 ± 30
- Относительная влажность воздуха, % 65 ± 15
- Частота переменного тока, Гц 50 ± 5
- Напряжение питания в сети, В 220 ± 10

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб консервированных пищевых продуктов для анализа проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции.

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

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

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Полярограф (РА-2, ПУ-1 или другой) [1] в комплекте с двухкоординатным самописцем [2] и цифровым вольтметром [3];

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (***по приложению Б (с программным обеспечением DOS) и по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

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

7.1.2 Электролитическая ячейка или датчик:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 - 15 мкм и рабочей поверхностью 0,03 - 0,2 $см^2$, сопротивлением не более 0,5 кОм;
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 3,0 мкл [5].

7.1.6 Шланги резиновые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.8 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 ^{0}С до 150 ^{0}С с погрешностью ± 5 ^{0}С.

7.1.9 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-02 15 по ГОСТ 9736;

или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}С до 650 ^{0}С с погрешностью ± 10 ^{0}С;

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

7.1.10 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [6].

7.1.11 Щипцы тигельные [7].

7.1.12 Центрифуга лабораторная марки ОПН-8.

7.1.13 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000 $см^3$, цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10,0, 15,0 $см^3$.

7.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов свинца и олова с погрешностью не более 1% отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $мг/см^3$.

Например: Государственные стандартные образцы состава растворов ионов:

- олова ГСО 5231-90; ГСО 7238-96;
- свинца ГСО 7252-96; 7472-98.

7.3.2 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

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

7.3.4 Калий хлористый [8].

7.3.5 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 осч или по ГОСТ 4461 хч.

7.3.6 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 осч или по ГОСТ 4204 хч.

7.3.7 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 осч или по ГОСТ 3118 хч, перегнанная или после изопиестической очистки с концентрацией 6 - 8 $моль/дм^3$.

7.3.8 Вода бидистиллированная [9] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ раствора перманганата калия концентрации 3% на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.9 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.10 Азот газообразный по ГОСТ 9293 осч или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 %.

7.3.11 Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839.

7.3.12 Лимонная кислота ГОСТ 3652.

7.3.13 Перекись водорода по ГОСТ 10929.

7.3.14 Бумага индикаторная универсальная [10].

7.3.15 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя, зеленая лента).

7.3.16 Бумага масштабно-координатная.

7.3.17 Эксикатор по ГОСТ 25336.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ, ХЧ или ЧДА. Реактивы по 7.3.2 и 7.3.3 применяются при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку полярографа, самописца и цифрового вольтметра проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

При использовании вольтамперометрического анализатора СТА режим работы устанавливают ***по приложению Б (с программным обеспечением DOS) и по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

При использовании серийных полярографов устанавливают следующий режим работы:

Режим работы прибора	Элементы	
	Олово	***Свинец***
- система измерений	двухэлектродная	
- развертка	анодная	
- режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый	
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 1,30	
- время электролиза, с	10 - 60	60 - 180
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,80	
- конечный потенциал развертки, В	минус 0,05	
- потенциал очистки электрода, В	минус 0,05	
- время очистки, с	20	
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	60	
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм)	$(1 - 10) \cdot 10^{-9}$ (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе)	

8.2 Подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают влажной питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, много-

кратно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по 0,1 – 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 ^{0}С – 350 ^{0}С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты из стаканчиков их прокаливают при температуре 500 ^{0}С в течение 10 – 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 9.1 после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в фоновом электролите, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм (0,025 мкА, 25 нА) при максимальном времени накопления, используемом при измерении.

8.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод (РПЭ) представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки электрода к работе амальгамируют поверхность серебра, то есть наносят пленку ртути толщиной 10 – 15 мкм. Для этого опускают рабочую часть электрода (серебряную проволоку) в металлическую ртуть на 2 – 3 с; избыточное количество ртути стряхивают в бюкс с ртутью; затем ртуть растирают фильтровальной бумагой по поверхности серебра. Электрод промывают бидистиллированной водой. Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении не амальгамированных участков. При образовании серого налета на амальгаме, электрод протирают фильтровальной бумагой.

После проведения анализа электроды обмывают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют раствором хлорида калия с концентрацией 1,0 моль/$дм^3$, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 ч для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в растворе хлорида калия 1,0 моль/$дм^3$.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основные аттестованные растворы (ОР), содержащие 100,0 мг/дм^3 элементов

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

Свинец

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава свинца и доводят объем до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

Олово

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава олова и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрации 3,0 моль/дм^3;

б) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями металлов 10,0 мг/см^3:

Свинец

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вводят 1,0 см^3 стандартного образца состава свинца и доводят объем до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

Олово

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вводят 1,0 см^3 стандартного образца состава олова и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрации 3,0 моль/дм^3;

в) Приготовление из солей элементов:

Свинец

На аналитических весах берут навеску свинца азотнокислого массой (0,1600 ± 0,0002) г, предварительно высушенную при 105 ^{0}С – 110 ^{0}С. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3 количественно переносят навеску соли, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды; растворяют навеску соли свинца;

Раствор в колбе доводят до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

Олово

Навеску (0,100 ± 0,001) г металлического олова растворяют в стаканчике при слабом нагревании в 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты с добавлением 2,0 см^3 перекиси водорода; раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 1000,0 см^3; добавляют еще 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, содержащие по 10,0; 5,0; 1,0 мг/дм^3 ***свинца***, готовят соответствующим разбавлением растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2.

Готовят аттестованную смесь серии АС-1, содержащую 10,0 мг/дм^3 ***олова***. Для этого 5,0 см^3 основного раствора олова концентрации 100 мг/дм^3 вносят в колбу на 50,0 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты концентрации 3,0 моль/дм^3 .

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

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

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

8.4.3 Концентрированную соляную кислоту рекомендуется перегонять в кварцевых аппаратах при температуре 120 °С. Концентрация перегнанной соляной кислоты достигает 5 – 8 моль/дм^3.

8.4.4 Раствор фонового электролита - раствор натрия щавелевокислого концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску натрия щавелевокислого массой (3,35 $\pm$ 0,01) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску при нагревании. Охлаждают раствор в колбе и доводят до метки бидистиллированой водой.

8.4.5 Раствор фонового электролита - раствор лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/дм^3

Навеску лимонной кислоты массой (14,41 $\pm$ 0,01) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

8.5 Подготовка проб

8.5.1 Подготовка анализируемых проб для выполнения измерений массовой концентрации ***олова***

Анализируемый объект гомогенизируют. Навеску пробы массой 2,0 г помещают в проверенный на чистоту кварцевый стаканчик, добавляют 6 – 8 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 5 – 8 моль/$дм^3$ и 0,02 – 0,03 $см^3$ 30%-ной перекиси водорода. Стаканчик помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-эспресс» и выдерживают при температуре не более 80 °С – 90 °С в течении 5 – 10 мин. Затем оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Пробу фильтруют через бумажный фильтр или центрифугируют. Предварительно фильтр промывают разбавленной соляной кислотой (1:10). Доводят объем центрифугата до метки бидистиллированной водой (10 – 15 $см^3$). Полученный раствор используют для суммарного определения олова и свинца.

ПРИМЕЧАНИЕ. При анализе концентрированного и сгущенного молока рекомендуют проводить двукратную обработку пробы соляной кислотой. Сгущенное молоко предварительно разбавляют 5 – 10 раз.

8.5.2 Подготовка анализируемых проб для определения содержания ***свинца***

Анализируемый объект гомогенизируют. Навеску пробы массой 2,0 г помещают в проверенный на чистоту кварцевый стаканчик, добавляют 1 – 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают на плитке или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 200 – 300 °С до полного прекращения выделения паров оксида азота. Затем стаканчик с осадком помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 300 °С, постепенно повышают температуру до 450 °С и выдерживают в течение 30 – 60 мин.

Если в образовавшейся золе есть обугленные частицы, то обработку золы азотной кислотой повторяют еще раз. Если зола белого или серого цвета - пробоподготовка завершена.

Добавляют в стаканчик мерной пипеткой или дозатором 10 $см^3$ раствора натрия щавелевокислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ или раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Полученный раствор используют для ИВ-определения свинца.

Если содержание олова в пробе превышает 50 мг/кг, то предварительно добавляют в стаканчик с анализируемой пробой 1,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 5 – 8 моль/$дм^3$ и выпаривают на плитке досуха.

8.5.3 Подготовку холостых проб проводят при контроле качества реактивов по 8.5.1 и 8.5.2, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЛОВА И СВИНЦА

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по приложению Б

Для выполнения измерений массовых концентраций олова и свинца методом ИВ на ***серийном полярографе*** выполняют следующие операции:

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 8.1.

9.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

9.1.1 Проверка стаканчиков и фонового электролита на чистоту при выполнении измерений массовых концентраций ***олова***

9.1.1.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 2,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 5 – 8 моль/$дм^3$, добавляют 8,0 - 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Стаканчик с раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку или электрохимический датчик.

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

9.1.1.3 Устанавливают параметры измерения аналитических сигналов по 8.1.

9.1.1.4 Включают инертный газ и перемешивают раствор в течение 120 с.

9.1.1.5 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита по 8.1.

9.1.1.6 По окончании электронакопления отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,80 В до минус 0,05 В.

9.1.1.7 Останавливают потенциал при минус 0,05 В и проводят доращивание олова с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

9.1.1.8 Операции по 9.1.1.4 - 9.1.1.7 повторяют три раза.

9.1.1.9 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм, стаканчик, фоновый электролит, электроды считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.1.1.1 - 9.1.1.8.

9.1.1.10 Отключают электроды от прибора.

9.1.1.11 Операции по 9.1.1.1 - 9.1.1.10 повторяют для всех используемых стаканчиков, необходимых для выполнения измерений массовой

концентрации олова в двух параллельных и одной "холостой" пробе.

9.1.2 Проверка стаканчиков и фонового электролита на чистоту при выполнении измерений массовых концентраций ***свинца***

9.1.2.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ раствора натрия щавелевокислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ или 10,0 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Стаканчик с фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

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

9.1.2.3 Устанавливают параметры измерения аналитических сигналов по 8.1.

9.1.2.4 Включают инертный газ и перемешивают раствор в течение 120 с.

9.1.2.5 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита по 8.1.

9.1.2.6 По окончании электронакопления отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,80 В до минус 0,05 В.

9.1.2.7 Останавливают потенциал при минус 0,05 В и проводят растворение свинца с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

9.1.2.8 Операции по 9.1.2.4 - 9.1.2.7 повторяют три раза.

9.1.2.9 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм, стаканчик, фоновый электролит, электроды считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.1.2.1 - 9.1.2.8.

9.1.2.10 Отключают электроды от прибора.

9.1.2.11 Операции по 9.1.2.1 - 9.1.2.9 повторяют для всех используемых стаканчиков, необходимых для выполнения измерений массовой концентрации свинца в двух параллельных и одной "холостой" пробе.

9.2 Выполнение ИВ-измерений при определении массовой концентрации олова

На фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик. Содержание олова определяют по разности суммарной массовой концентрации олова и свинца, найденной на фоне соляной кислоты и массовой концентрации свинца, найденной на фоне натрия щавелевокислого или лимонной кислоты (олово на этих фонах не проявляется). Обычно содержание свинца в 10 - 100 раз меньше содержания олова, поэтому вкладом свинца в суммарный пик на фоне соляной кислоты можно пренебречь.

9.2.1 В стаканчик с раствором фонового электролита, подготовленный к проведению измерений по 9.1.1, мерной пипеткой вносят 0,2 - 0,5 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.1.

9.2.2 Повторяют последовательно операции по 9.1.1.1 - 9.1.1.8 для анализируемой пробы при выбранном времени электролиза и чувствительности прибора. Суммарный анодный пик олова и свинца регистрируют при потенциале минус 0,4 В – минус 0,5 В.

9.2.3 Измеряют мерительной линейкой высоту суммарного анодного пика олова и свинца.

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,20 $см^3$), чтобы не изменить кислотность фонового электролита, предотвратить изменение концентрации раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации приведены в таблице 3.

9.2.5 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС олова по 9.2.2 три раза.

9.2.6 Измеряют высоту суммарного анодного пика олова и свинца в пробе с добавкой АС олова.

9.2.7 Выливают содержимое стаканчика.

9.2.8 Промывают стаканчик по 8.2.1.

9.2.9 Операции по 9.2.1 - 9.2.8 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб в одинаковых условиях.

9.3 Выполнение ИВ-измерений при определении массовой концентрации свинца

9.3.1 В стаканчик с раствором фонового электролита, подготовленный к проведению измерений по 9.1.2, мерной пипеткой вносят 1,0 – 2,0 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 8.5.2.

9.3.2 Повторяют последовательно операции по 9.1.2.1 - 9.1.2.8 при выбранном времени электролиза и чувствительности прибора. Анодный пик свинца регистрируют в области потенциалов от минус 0,40 В до минус 0,50 В.

9.3.4 Измеряют мерительной линейкой высоту анодного пика свинца.

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,20 $см^3$), чтобы не изменить кислотность фонового электролита, предотвратить изменение концентрации раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы.

Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации и чувствительность прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей и чувствительности прибора при регистрации вольтамперограмм при анализе проб твердых консервированных продуктов

Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг	Время электролиза, с	Концентрация аттестованной смеси, используемой для добавок, мг/дм^3	Рекомендуемый объем добавок, см^3	Чувствительность прибора, А/мм
свинец				
От 0,10 до 1,0	60 - 120	10	0,01 - 0,04	$1 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-8}$
От 1,0 до 5,0	30 - 60	100	0,01 - 0,04	$4 \cdot 10^{-8}$
олово				
От 0,2 до 50	30 – 60	10	0,01 - 0,04	$8 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8}$
От 50 до 100	20 – 40	100	0,02 - 0,08	$2 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-8}$
От 100 до 400	10 – 20	100	0,04 - 0,08	$8 \cdot 10^{-8}$

9.3.6 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС свинца по 9.3.2 три раза.

9.3.7 Измеряют мерительной линейкой высоту анодного пика свинца в пробе с добавкой АС.

9.3.8 Выливают содержимое стаканчика.

9.3.9 Промывают стаканчик по 8.2.1.

9.3.10 Операции по 9.3.1 - 9.3.9 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЛОВА И СВИНЦА В АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЕ

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

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов (высот анодных пиков определяемого элемента), расчет концентраций в анализируемой пробе проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовых концентраций элементов в пробе

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

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

10.1.2 Вычисляют массовую концентрацию ***свинца*** (X_1, мг/кг) в пробе по формуле:

$$X_{1Pb} = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{нав} \cdot V_{ал}}, \text{ где} \qquad (1)$$

X_{1Pb} – содержание свинца в анализируемой пробе, мг/кг;

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

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

I_1 – величина максимального анодного тока свинца в анализируемой пробе, А;

I_2 – величина максимального анодного тока свинца в пробе с добавкой АС, А;

$V_{мин}$ – объем минерализата (объем пробы после пробоподготовки), см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, см^3.

$m_{нав}$ – масса навески, взятой для анализа и подвергнутой пробоподготовке, г;

10.1.3 Аналогичные вычисления по 10.1.1, 10.1.2 проводят для второй параллельной анализируемой пробы.

10.1.4 Вычисляют ***суммарную*** массовую концентрацию ***олова и свинца*** в пробе по формуле:

$$X_{1сумм} = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{нав} \cdot V_{ал}}, \text{ где} \qquad (2)$$

$X_{1сум}$ – суммарная массовая концентрация олова и свинца в анализируемой пробе, мг/кг;

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

V_{AC} - объем добавки АС олова, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока олова в анализируемой пробе, А;

I_2 - величина максимального анодного тока олова в пробе с добавкой АС, А;

$V_{мин}$ – объем минерализата (объем пробы после пробоподготовки), см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, см^3.

$m_{нав}$ – масса навески, взятой для анализа и подвергнутой пробоподготовке, г;

10.1.5 Вычисляют массовую концентрацию ***олова*** в пробе по разности суммарной концентрации, измеренной по 9.2, и концентрации свинца, измеренной по 9.3:

$$X_{1Sn} = X_{1сум} - X_{1Pb}$$

Примечание. Обычно массовая концентрация свинца в анализируемой пробе в 10 – 100 раз меньше концентрации олова, поэтому вкладом свинца в суммарный пик на фоне соляной кислоты можно пренебречь, т.е.

$$X_{1Sn} = X_{1сум}\text{, если } X_{1Sn} : X_{1Pb} > 10 : 1$$

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

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

Таблица 4 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r* *
Олово	От 0,2 до 1,0 включ.	$0{,}17 \cdot \overline{X}$	$0{,}22 \cdot \overline{X}$
	Св. 1,0 до 10 включ.		
	Св. 10 до 400 включ.		
Свинец	От 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}22 \cdot \overline{X}$	$0{,}29 \cdot \overline{X}$
	Св. 1,0 до 5,0 включ.		
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X' - X''| \le r \ . \qquad (3)$$

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

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

по выражению по таблице 4 для двух результатов параллельных определений.

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

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

12.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [11] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

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

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

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

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, 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 разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Олово	От 0,2 до 1,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 10 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 10 до 400 включ.	$0{,}20 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 5,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АЛГОРИТМЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [12]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2| . \qquad (A.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (A.2)$$

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 (массе), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (массу) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб.

Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_Л = 0,84 \cdot R , \qquad (А.4)$$

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

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при 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 невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

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

А.4.1 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 компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

C - величина добавки.

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

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

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

$$Kк \le Kд . \qquad (А.8)$$

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 консервированных пищевых продуктов с отсутствием данного компонента или малой концентрацией компонента, в которые введена точная концентрация искомого компонента (аттестованная характеристика – *С*). Компонент 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 аттесто-

ванной характеристики в образце для контроля – X и его аттестованным значением – C, с нормативом оперативного контроля точности – K.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \leq К\ . \qquad \text{(А.11)}$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА
(с программным обеспечением DOS)

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

Б.1 Выполнение измерений суммарной массовой концентрации олова и свинца с использованием анализатора СТА на фоне соляной кислоты с применением инертного газа

Б.1.1 Проводят подготовку стаканчиков и электродов по 8.2; 8.3.

Б.1.2 Перед анализом каждой пробы проводят электрохимическую «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «ОТМОС» со следующими параметрами трассы:

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

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал-0,0
Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,050</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 350 мВ/с</td><td>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="2">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
</table>

Б.1.2.1 В стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды, запускают команду «ФОН», затем нажимают команду «ПУСК».

После появления в строке «ИНФОРМАЦИЯ» сообщения: «ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ», содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают один - два раза бидистиллированной водой.

Б.1.2.2 Операции по Б.1.2.1 повторяют два - три раза.

Б.1.3 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении суммарной массовой концентрации олова и свинца

Б.1.3.1 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «SNK» со следующими параметрами трассы:

<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- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>200 с</td><td>0,050</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>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1 : -2,000
300 2 : +0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>-0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>10 – 60</td><td>-1,300</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,800</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 60 мВ/с</td><td>-0,050</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая – Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Sn
Потенциал - 0,5
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

Б.1.3.2 Устанавливают электроды в соответствии со схемой на анализаторе; устанавливают трубочки для подачи газа.

Б.1.3.3 В кварцевые стаканчики, подготовленные по Б.1.1 с помощью пипетки или дозатора вносят 2,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 5 - 8 моль/$дм^3$, добавляют 8 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

Б.1.3.4 Стаканчики с раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН», запускают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.1.3.5 Снимают по три - пять вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.1.3.6 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пика определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовал пик олова (или был менее 0,1 мкА).

Б.1.3.7 Раствор фонового электролита из стаканчиков не выливают.

Б.1.4 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Б.1.4.1 В стаканчики с раствором фонового электролита, проверенные на чистоту по Б.1.3, вносят по 0,02 $см^3$ АС олова концентрации 10,0 $мг/дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией олова 0,2 $мг/дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.1.4.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В ТРАССЕ устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.1.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.1.4.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО»,

например:

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

Б.1.4.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора АС олова с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав «ПУСК».

Б.1.4.6 Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.1.4.7 Получают значения массовых концентраций олова для каждой ячейки, которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, РПЭ считают пригодными к работе. В противном случае проверку по Б.1.4 повторяют еще раз.

Б.1.5 Проведение измерений при определении суммарной массовой концентрации олова и свинца в пробе

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной (или «холостой») пробы в трех стаканчиках.

Б.1.5.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по Б.1.3 приложения Б) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором аликвоту анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.1, объемом 0,2 – 0,5 $см^3$.

Б.1.5.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 200 с. Запускают команду «ПУСК».

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

Б.1.5.3 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.1.5.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	2,00 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	0,20 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Sn	0,02	100,0

Б.1.5.5 Вносят добавку АС олова с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

Б.1.5.6 Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.1.5.2 приложения Б или по «Руководству пользователя».

Б.1.5.7 Получают три значения суммарной массовой концентрации олова и свинца (каждое значение для соответствующей параллельной

пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.1.5.8 После проведения измерений электроды ополаскивают бидистиллированной водой, стаканчики промывают по 8.2 методики.

Б.2 Выполнение измерений массовой концентрации свинца с использованием анализатора СТА на фоне натрия щавелевокислого или лимонной кислоты с применением инертного газа

Б.2.1 Проводят подготовку стаканчиков и электродов по 8.2; 8.3.

Б.2.2 Перед анализом каждой пробы проводят электрохимическую «отмывку» электродов и стаканчиков по Б.1.2.

Б.2.3 ***Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту***

Б.2.3.1 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «РВК» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 – Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 – Вкл.</td><td rowspan="2">Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>200 с</td><td>0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td><td rowspan="6">Постоянно-токовая

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал-0,0
Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -2,000
300 2 : +0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>-0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>30 – 120 с</td><td>-1,30</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,80</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 60 мВ/с</td><td>-0,05</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель – 1· 10^{-10} Циклическая – Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Pb
Потенциал - 0,5
Зона [+/- мВ] 100</td></tr>
</table>

Б.2.3.2 Устанавливают электроды в соответствии со схемой на анализаторе; устанавливают трубочки для подачи газа.

Б.2.3.3 В подготовленные по 8.2 и Б.1.2 кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатором вносят 10,0 $см^3$ раствора натрия щавелевокислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ или лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$.

Б.2.3.4 Стаканчики с раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду « ФОН», запускают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.2.3.5 Снимают по три - пять вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.2.3.6 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пика определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовал пик свинца (или был менее 0,1 мкА).

Б.2.3.7 Раствор фонового электролита из стаканчиков не выливают.

Б.2.4 ***Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе***

Б.2.4.1 В стаканчики с раствором фонового электролита вносят по 0,02 $см^3$ АС свинца концентрации 10,0 мг/$дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией свинца 0,02 мг/$дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.2.4.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В ТРАССЕ устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по три – пять вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.2.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.2.4.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

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

Б.2.4.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора АС свинца с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав «ПУСК».

Б.2.4.6 Снимают по три - пять вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ», согласно «Руководству пользователя»).

Б.2.4.7 Получают значения массовых концентраций свинца для каждой ячейки, которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, РПЭ считают пригодными к работе. В противном случае проверку по Б.2.4 повторяют еще раз.

Б.2.5 ***Проведение измерений при определении массовой концентрации свинца в пробе***

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной (или «холостой») пробы в трех стаканчиках.

Б.2.5.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по Б.2.3 приложения Б) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором аликвоту анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.2, объемом 1,0 – 2,0 $см^3$.

Б.2.5.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 200 с. Запускают команду «ПУСК».

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, оставшиеся усредняют.

Б.2.5.3 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.2.5.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО»,

например:

Масса навески	2,00 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Pb	0,05	1,0

Б.2.5.5 Вносят добавку АС свинца с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерения по добавке, нажав «ПУСК».

Б.2.5.6 Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.2.5.2 приложения Б или по «Руководству пользователя».

Б.2.5.7 Получают три значения концентрации свинца (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.2.5.8 После проведения измерений электроды ополаскивают бидистиллированной водой, стаканчики промывают по 8.2 методики.

Б.3 Расчет массовой концентрации олова в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то массовую концентрацию олова определяют по разности суммарной концентрации, найденной на фоне соляной кислоты, и концентрации свинца, найденной на фоне оксалата натрия (лимонной кислоты), где олово не проявляется.

Расчет концентрации олова проводят по формуле:

$$X_{Sn} = X_{сум} - X_{Pb}, \quad \text{где}$$

$X_{сум}$ – суммарное содержание олова и свинца, найденное на фоне соляной кислоты, мг/кг;

X_{Pb} – содержание свинца, найденное на фоне щавелевокислого натрия (или лимонной кислоты), мг/кг.

Обычно содержание свинца в пробе в 10 – 100 раз меньше содержания олова, поэтому вкладом свинца в суммарный пик на фоне соляной кислоты можно пренебречь, т.е.

$$X_{Sn} = X_{сум}, \text{ если } \frac{X_{Sn}}{X_{Pb}} > 10.$$

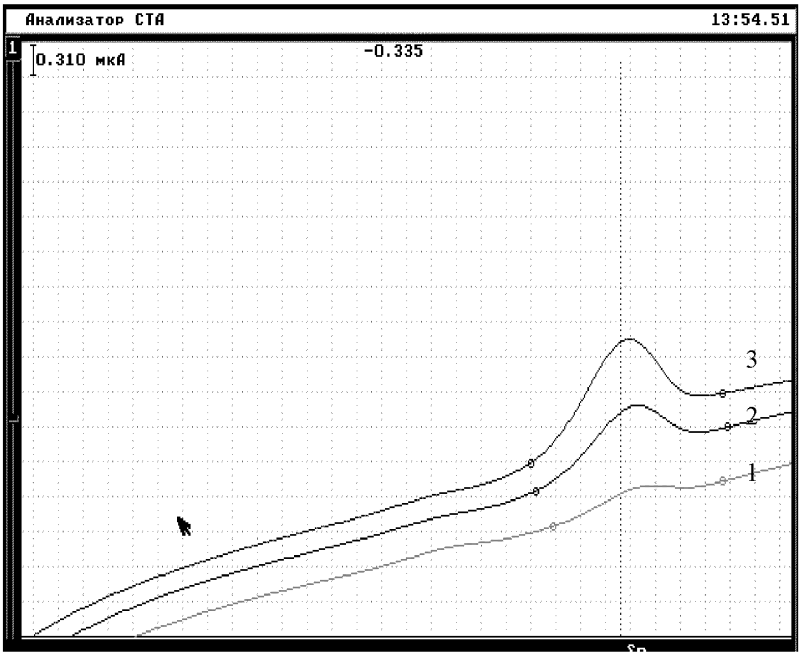


Рисунок 2. Вольтамперограмма определения свинца в растворе фонового электролита (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС свинца (3)

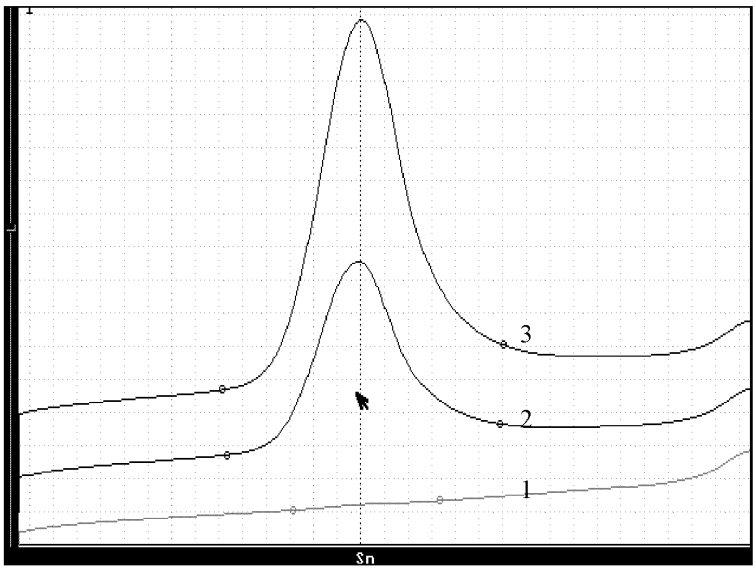


Рисунок 3. Вольтамперограмма определения олова в растворе фонового электролита (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС олова (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 4215-000-11696625-95 Устройство ПУ-4Э. Технические условия

[2] ТУ 25-74.24.021-86 Самописец ПДА-1. Технические условия

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

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

[5] ТУ 64-1-3329-81 Дозатор пипеточный. Технические условия

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

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

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

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

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

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

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

ИНСТРУКЦИЯ №1

выполнение измерений с использованием КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением Windows) для определения массовых концентраций ОЛОВА и СВИНЦА

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

На фоне соляной кислоты **олово и свинец** дают **общий** анодный пик. Содержание олова определяют по разности **суммарной** массовой концентрации олова и свинца, найденной на фоне соляной кислоты и массовой концентрации свинца, найденной на фоне натрия щавелевокислого или лимонной кислоты (олово на этих фонах не проявляется).

Обычно содержание свинца в 10 - 100 раз меньше содержания олова, поэтому вкладом свинца в суммарный пик на фоне соляной кислоты можно пренебречь.

Последовательность проведения анализа:

1 – Подготовка электродов и стаканчиков

1.1 Электрохимическая отмывка электродов

1.2.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания олова

1.2.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания свинца

1.3.1 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе при определении массовой концентрации олова (метод «введено-найдено»)

1.3.2 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе при определении массовой концентрации свинца (метод «введено-найдено»)

2 – Определение суммарной концентрации олова и свинца в реальной пробе объекта на фоне соляной кислоты

3 - Выполнение измерений массовой концентрации свинца в реальной пробе объекта на фоне натрия щавелевокислого или лимонной кислоты.

4 - Расчет массовой концентрации олова в пробе

1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

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

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 $см^3$.

1.1 Электрохимическая отмывка электродов

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

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

Создание новой методики В главном меню выбирают пункт «  **Методика / Новая методика)** вводят следующие параметры:

Трасса

Методика

Наименование [**Отмывка для ТМ**]

	Трасса	Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**120**	**0,1000**		-		Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
Y	**Успокоение**	**2**	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

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

Режим

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

Элемент

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

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

Устанавливают электроды в соответствии со схемой на анализаторе; устанавливают трубочки для подачи газа.

В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,05 см^3 концентрированной соляной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду «**Запуск подготовки раствора**».

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

1.2.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания олова

Выбирают на панели управления пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ,** выбирают файл **«Олово консервы»** или создают новую методику со следующими параметрами:

Трасса

Методика							
Наименование [**Определение олова в консервах**]							
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**120**	**0,050**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-2,000**	**0,100**	-	Y	Y
Y	**Очистка электрода**	**20**	**-0,050**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**10—60**	**-1,300**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,800**				
Y	**Развертка**	**60 мВ/с**	**-0,800**	**-0,050**			

Развертка

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

Режим

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **40**	
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	**Sn**	**-0.500**	**70**	

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

В стаканчики, подготовленные по 1.1 Инструкции № 1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 8 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют по 2,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 5 – 8 $моль/дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм.

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

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

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

1.2.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания свинца

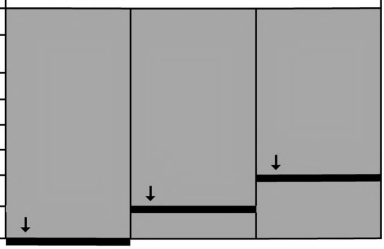
Выбирают на панели управления пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ,** выбирают файл **«Свинец консервы»** или создают новую методику со следующими параметрами:

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение свинца в консервах**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**120**	**0,050**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-2,000**	**0,100**	-	Y	Y
Y	**Очистка электрода**	**20**	**-0,050**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**60 - 180**	**-1,300**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,800**				
Y	**Развертка**	**60 мВ/с**	**-0,800**	**-0,050**			

Развертка

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



Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **40**	
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	**Pb**	**-0.500**	**70**	

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

В стаканчики, подготовленные по 1.1 Инструкции № 1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 $см^3$ раствора натрия щавелевокислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ или 10,0 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду «Ф **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм.

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

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

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

1.3.1 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе при определении массовой концентрации олова (метод «введено-найдено»)

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

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

В стаканчики с раствором фонового электролита, проверенные на чистоту по 1.2.1 Инструкции № 1с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 $см^3$ аттестованного раствора олова концентрации 10,0 мг/$дм^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием 0,02 мг/$дм^3$ олова (при объеме пробы 10,0 $см^3$).

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

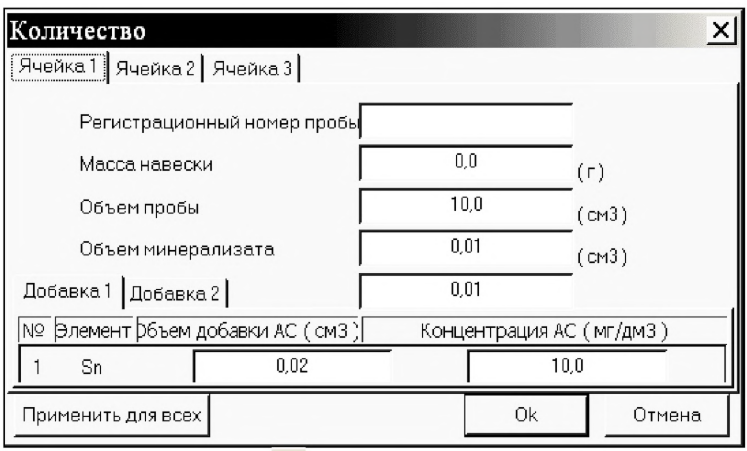
Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

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

Вносят в стаканчики с пробой такую же добавку АС олова (0,02 см^3 аттестованного раствора олова концентрации 10,0 мг/дм^3).

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



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

Расчет массовой концентрации олова в контрольной пробе

Для перехода в таблицу «Концентрация» в главном окне на панели управления нажимают кнопку – **Окно выполнения и просмотра ре-**

зультатов анализа. (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»).

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

1.3.2 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе при определении массовой концентрации свинца (метод «введено-найдено»)

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

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

В стаканчики с раствором фонового электролита, проверенные на чистоту по 1.2.2 Инструкции № 1с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 $см^3$ аттестованного раствора свинца концентрации 10,0 мг/$дм^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием 0,02 мг/$дм^3$ свинца (при объеме пробы 10,0 $см^3$).

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

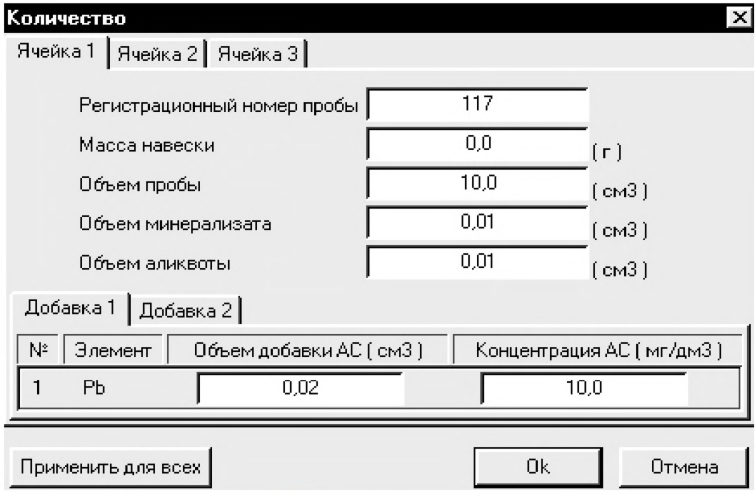
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

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

Вносят в стаканчики с пробой такую же добавку АС свинца (0,02 $см^3$ аттестованного раствора свинца концентрации 10,0 мг/$дм^3$).

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



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

Расчет массовой концентрации свинца в контрольной пробе

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

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

2 Определение суммарной концентрации олова и свинца в реальной пробе объекта на фоне соляной кислоты

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

В стаканчики с раствором фонового электролита, проверенные на чистоту по 1.2.1, мерной пипеткой вносят 0,2 - 0,5 см3 анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.1. (раздел «Подготовка проб» методики количественного химического анализа»).

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

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

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

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

<u>Вычисление суммарной массовой концентрации олова и свинца в пробе</u>

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

В таблице представлены значения суммарных массовых концентраций олова и свинца для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**]. В случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

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

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

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

шаблона по требуемому типу оформления отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.1).

В результате измерения вы получаете суммарную массовую концентрацию олова и свинца в анализируемой пробе.

После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, электроды и стаканчики обрабатывают по 1.1 Инструкции № 1.

3 Определение массовой концентрации свинца в реальной пробе объекта

В стаканчики с раствором фонового электролита, проверенные на чистоту по 1.2.2, мерной пипеткой вносят 1,0 – 2,0 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной по 8.5.2. (раздел «Подготовка проб» методики количественного химического анализа»).

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

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

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

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

Вычисление массовой концентрации свинца в пробе

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

В таблице представлены значения массовых концентраций свинца для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**]. В случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Создание 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).

После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, электроды и стаканчики обрабатывают по 1.1 Инструкции № 1.

4 Расчет массовой концентрации олова в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то массовую концентрацию олова определяют по разности суммарной концентрации, найденной на фоне соляной кислоты, и концентрации свинца, найденной на фоне оксалата натрия (лимонной кислоты), где олово не проявляется.

Расчет концентрации олова проводят по формуле:

$$X_{Sn} = X_{сум} - X_{Pb}, \quad \text{где}$$

$X_{сум}$ – суммарное содержание олова и свинца, найденное на фоне соляной кислоты, мг/кг;

X_{Pb} – содержание свинца, найденное на фоне щавелевокислого натрия (или лимонной кислоты), мг/кг.

Обычно содержание свинца в пробе в 10 – 100 раз меньше содержания олова, поэтому вкладом свинца в суммарный пик на фоне соляной кислоты можно пренебречь, т.е.

$$X_{Sn} = X_{сум}, \text{ если } \frac{X_{Sn}}{X_{Pb}} > 10.$$

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Фоминцева Е.Е. – м.н.с. научно-исследовательской лаборатории Томского политехнического университета;

Черемпей Е.Г. – н.с. научно-исследовательской лаборатории №506 Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ» ЮМХ»;

Захарова Э.А. – к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской лаборатории №506 Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент каф. Физической и аналитической химии ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(382-2) 563-860, 563-572,

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

gost.e-ecolog.ru