М Е Т О Д И К А

количественного химического анализа проб овощных и фруктовых соков, компотов, продуктов их переработки на содержание олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

gost.e-ecolog.ru

Госстандарт России
Государственный комитет РФ по высшему образованию
Министерство науки и технической политики РФ
Томский политехнический университет
Фирма "Техноаналит ЛТД"

СОГЛАСОВАНО
Зам.директора УНИИМ
Госстандарта РФ
_____Добровинский И.Е.
"___"_____1994 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор фирмы
"Техноаналит ЛТД"
_____Иванов Ю.Ф.
"___"_____1994 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
_____Шаков В.Я.
"12" 07 1994 г.

СОГЛАСОВАНО
Зав.отделом метрологии
и стандартизации ТПУ
_____Рузаев Е.Н.
"11" 07 1994 г.

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 08-47/039
о метрологической аттестации методики количественного химического анализа проб овощных и фруктовых соков, компотов на содержание олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

На основании результатов метрологической аттестации данная методика допускается к применению в химических и пищевых лабораториях предприятий, служб, организаций.

В процессе метрологической аттестации КХА установлены следующие значения характеристик погрешности и нормативов оперативного контроля:

1. Выражение для расчёта значений характеристик погрешности (и её составляющих) результатов определения массовой концентрации элемента в пробах овощных и фруктовых соков, компотов в различных диапазонах определяемых содержаний элемента методом инверсионной вольтамперометрии приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Элемент	Характеристики погрешности и её составляющих	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм³	Выражения для расчёта характеристик погрешности и её составляющих, P=0,95
Sn	Показатель сходимости - $\sigma_{сх.}$	0,5...500	$\sigma_{сх.} = 0,07 * x$
	Показатель воспроизводимости - $\sigma(\Delta^{\circ})$		$\lg \sigma(\Delta^{\circ}) = 0,915 * \lg x - 0,960$
	Показатель правильности - Δ_c		$\lg \Delta_c = 0,866 * \lg x - 0,967$
	Показатель точности - Δ		$\lg \Delta = 0,822 * \lg x - 0,671$
Pb	Показатель сходимости - $\sigma_{сх.}$	0,1...5,0	$\sigma_{сх.} = 0,10 * x$
	Показатель воспроизводимости - $\sigma(\Delta^{\circ})$		$\sigma(\Delta^{\circ}) = 0,14 * x$
	Показатель правильности - Δ_c		$\lg \Delta_c = 0,814 * \lg x - 0,998$
	Показатель точности - Δ		$\lg \Delta = 0,988 * \lg x - 0,537$

2. Виды зависимостей значений нормативов оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности (в соответствии с принятой системой контроля) при определении содержания олова и свинца в пробах консервированных продуктов методом инверсионной вольтамперометрии приведены ниже:

Норматив оперативного контроля	Элемент	Диапазон определяемых содержаний элемента, мг/кг	Вид уравнений зависимости нормативов оперативного контроля от содержания (X, мг/кг) элемента в пробе
Норматив контроля сходимости - d, P=0,95; n=2	Олово	0,2...400	lg d = lgX - 0,603
Норматив контроля воспроизводимости D, P=0,90; N=2			lg D = 0,893*lgX - 0,640
Норматив контроля точности - K, P=0,95			lg K = 0,912*lgX - 0,796
Норматив контроля точности K_1, P=0,90			K_1 = 0,138*X + 0.224
Норматив контроля сходимости - d, P=0,95; n=2	Свинец	0,1...5,0	d = 0,22 X
Норматив контроля воспроизводимости D, P=0,90; N=2			lg D = 0,956*lgX - 0,429
Норматив контроля точности - K, P=0,95			lg K = 0,851*lgX - 0,534
Норматив контроля точности K_1, P=0,90			K_1 = 0,405*X + 0.039

Государственный комитет РФ по высшему образованию
Министерство науки и технической политики РФ
Томский политехнический университет
Фирма "Техноаналит ЛТД"

СОГЛАСОВАНО
Директор ВНИИ Сахропродукт
Госстандарт РФ
В.П. Цельников
" 20 " 09 1994 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
Ушаков В.Я.
" 12 " 07 1994 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор фирмы "Техноаналит ЛТД"
Иванов Ю.А.
" 11 " 07 1994 г.

МЕТОДИКА

количественного химического анализа проб овощных и фруктовых соков, компотов на содержание олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

СОГЛАСОВАНО
Директор Томского ЦСМ
Мазур Ю.П.
" 11 " 07 1994 г.

СОГЛАСОВАНО
Зав. отделом стандартизации и метрологии ТПУ
Рузаев Е.Н.
" 11 " 07 1994 г.

1994 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб овощных и фруктовых соков, компотов, продуктов переработки плодов и овощей, упакованных в жестяную тару, и устанавливает порядок определения содержания олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Методика применяется для количественного определения свинца и олова в диапазонах содержаний определяемых элементов, указанных в табл.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	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.019-79	ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.4.009-83	ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 2156-76	Натрий двууглекислый. Технические условия
ГОСТ 2405-88	Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия
ГОСТ 3118-77	Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3652-69	Лимонная кислота. Технические условия
ГОСТ 4165-78	Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4174-77	Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия
ГОСТ 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4328-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4456-75	Кадмий сернокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4658-73	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	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83)	Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 15150-69	Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды
ГОСТ 17435-72	Линейки чертежные. Технические условия
ГОСТ 17792-72	Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда
ГОСТ 18192-72	Соки плодовые и ягодные концентрированные. Техничесие условия.
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый высшей очистки. Технические условия
ГОСТ 19908-90	Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75	Калий марганцевокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 22371-77	Плоды и ягоды протертые или дробленные с сахаром
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
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 29225-91 (ИСО 1775-75)	Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания
ГОСТ Р 504779-93	Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения содержания витамина РР.
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

3 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

3.1. За норму погрешностей результатов анализа овощных и фруктовых соков, компотов принято значение погрешности, равной 50 % отн. на уровне нижней границы определяемых содержаний (Стандарт СЭВ 5557-86). Нижняя граница определяемых содержаний составляет менее 0,01 ПДК по олову и 0,2 ПДК по свинцу.

3.2. Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания олова и свинца в пробах овощных и фруктовых соков, компотов методом ИВ приведены в табл.1.

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа овощных и фруктовых соков, компотов для всех диапазонов определяемых содержаний элементов при доверительной вероятности P=0.95 численные значения погрешностей и их составляющих не превышают значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в табл. 1.

Т а б л и ц а 1 - Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих результатов определения содержания олова и свинца в пробах овощных, фруктовых соков, напитков и компотов методом инверсионной вольтамперометрии

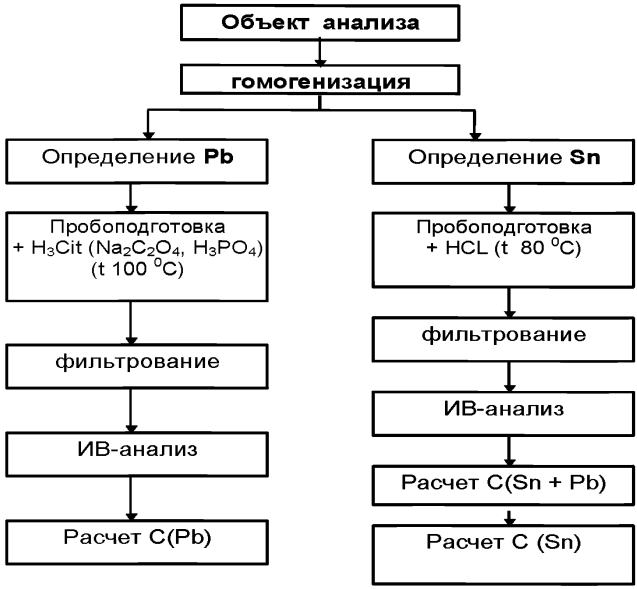
Характеристики погрешности и ее составляющих	Элемент и диапазон определяемых концентраций элемента, мг/дм^3	Вид зависимости значений характеристик погрешности (и ее составляющих) от концентрации (X, мг/дм^3)
Показатель сходимости - σ_{cx}	**олово** от 0,5 до 500	$\sigma_{cx}=0,07 \cdot X$
Показатель воспроизводимости - $\sigma(\Delta)$		$\lg\sigma(\Delta) = 0,915 \cdot \lg X - 0,960$
Показатель правильности - Δ_c		$\lg\Delta_c = 0,866 \cdot \lg X - 0,967$
Показатель точности - Δ		$\lg\Delta = 0,822 \cdot \lg X - 0,671$
Показатель сходимости - σ_{cx}	**свинец** от 0,1 до 5,0	$\sigma_{cx}=0,1 \cdot X$
Показатель воспроизводимости - $\sigma(\Delta)$		$\sigma(\Delta) = 0,14 \cdot X$
Показатель правильности - Δ_c		$\lg\Delta_c = 0,814 \cdot \lg X - 0,998$
Показатель точности - Δ		$\lg\Delta = 0,988 \cdot \lg X - 0,537$

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа раствора пробы после ее предварительной пробоподготовки. Схема определения Sn и Pb в жидких консервированных продуктах приведена ниже.

Метод ИВ-анализа основан на способности элементов, сконцентрированных на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора.

Схема определения Sn и Pb



Олово и свинец имеют аналитические сигналы при одном и том же потенциале, одинаковой формы и практически неразделимые на фоне разбавленных кислот. Поэтому данная методика основана на разностном способе определения содержания данных элементов: на фоне соляной кислоты проводится определение суммарной концентрации олова и свинца в пробе; на фоне лимонной кислоты - концентрации свинца в пробе; по разности предыдущих величин рассчитывается концентрация олова в пробе. Вместо лимонной кислоты можно использовать в качестве фона раствор оксалата натрия, фосфорной кислоты, ацетатный буферный раствор (pH = 4,67), на которых олово также не проявляется.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019.

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

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

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

5.2 Требования к квалификации операторов

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативно-технической документации для испытываемого вида продукции.

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

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (Приложение А);

или анализатор вольтамперометрический ТА-1 [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (Приложение Б);

или анализатор вольтамперометрический АВА-1 [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данном стандарте.

7.1.2.Электролитическая ячейка или датчик:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10...20 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 10 -20 $см^3$.

7.1.3. Редуктор по ГОСТ 5381-72 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 8625-77.

7.1.4. Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104-88Е.

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.

7.1.6. Шланги резиновые для подвода газа к ячейке.

7.1.7. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ14919-83Е или других марок.

7.1.8. Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 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” ТЭ-1 с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 ^{0}С с погрешностью ± 10 ^{0}С;

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

7.1.10. Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [5].

7.1.11 Щипцы тигельные ЩТ [6].

7.1.12. Центрифуга лабораторная марки ОПн-8.

7.1.13. Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435-72.

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 1770-74Е: колбы наливные вместимостью 25,0 $см^3$; 50,0 $см^3$, 100,0 $см^3$, 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 21400-75.

7.3. Реактивы и материалы:

7.3.1. Государственные стандартные образцы состава водных 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

7.3.2. Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-77.

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

7.3.4. Калий хлористый [7].

7.3.5. Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125-84 ос.ч или по ГОСТ 4461-77 хч.

7.3.6. Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262-78 ос.ч или по ГОСТ 4204-77 хч.

7.3.7. Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261-77 ос.ч или по ГОСТ 3118-77 хч, перегнанная или после изопиестической очистки с концентрацией 6-8 моль/дм^3 .

7.3.8. Вода бидистиллированная [8] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты на 1,0 дм^3 дистиллированной воды) и перманганата калия (3,0 см^3 3%-ного раствора).

7.3.9. Ртуть металлическая по ГОСТ 4658-73Е.

7.3.10. Азот газообразный по ГОСТ 9293-74 ос.ч или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 %.

7.3.11. Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839-77.

7.3.12. Лимонная кислота ГОСТ 3652-69 .

7.3.13. Пероксид водорода по ГОСТ 10929-76.

7.3.14. Бумага индикаторная универсальная.

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 25336-82.

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

8. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

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

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

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка приборов к работе

Подготовка и проверка вольтамперометрического анализатора (СТА, АМВ или ТА-1) или полярографа, самописца и цифрового вольтметра или компьютера производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1. Установить следующий режим работы приборов :

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления элементов (-1,3)В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: (- 0,80) В;
- конечное напряжение развертки: (-0,20) В;
- потенциал очистки (растворения) электрода: (-0,05) В;
- время растворения: 20 с.
- время электроконцентрирования (накопления):
  (10...60) с для ***Sn***,
  (60...180) с для ***Pb***
  (в зависимости от диапазона определяемых концентраций);
- скорость линейного изменения потенциала: 50...60 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $5.10^{-9} \div 4.10^{-8}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 5÷15 мин (в зависимости от содержания элемента в пробе).

9.2. Подготовка лабораторной посуды

9.2.1. Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды (*NaHCO3*), а затем 0,1 моль/дм^3 азотной кислотой, и, многократно - бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1:1) серной кислоте в течение 10÷20 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 300÷360°С в течение 20÷30 мин.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

9.2.2. Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по п. 10.1 после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и фоновым электролитом.

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 при максимальном времени накопления, используемом в анализе.

9.3. Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1. Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5...7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$, или стеклянную трубку с вклеенной в нее серебряной проволокой. Для подготовки электрода к работе необходимо провести амальгамирование, то есть нанести на поверхность серебра пленку ртути толщиной 10...20 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2-3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием. Электрод промывают бидистиллированной водой. Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

9.3.2. Приготовление и подготовка к работе электрода сравнения.

Электрод сравнения заполняют 0.1 моль/$дм^3$ раствором хлорида калия, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 часов для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в растворе хлорида калия .

9.4. Приготовление растворов

9.4.1. Основные аттестованные растворы (ОР), содержащие **100,0 мг/$дм^3$** металлов:

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 бидистиллированной водой, подкисляя при этом концентрированной азотной кислотой до pH 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 бидистиллированной водой, подкисляя при этом концентрированной азотной кислотой до pH 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 металлов**:

СВИНЕЦ

на аналитических весах берут навеску соли (0,1600 $\pm$ 0.0002) г $Pb(NO_3)_2$, предварительно высушенную при 105...110 ^{o}C. В мерную колбу вместимостью 1000,0 $см^3$ количественно переносят навеску соли $Pb(NO_3)_2$ наливают 1/3 объема бидистиллированной воды; растворяют навеску соли свинца;

Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой, подкисляя концентрированной азотной кислотой до pH 3;

ОЛОВО

навеску (0,100 $\pm$ 0.001) г металлического олова в стаканчике растворяют при слабом нагревании в 10,0 $см^3$ концентрированной *HCl* 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.

9.4.2. Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием ***свинца*** по 10,0; 5,0; 1,0 мг/$дм^3$ готовят согласно таблицы 2 разбавлением

растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой с добавлением концентр. азотной кислоты до pH 3.

Для олова готовят аттестованную смесь серии АС-1 с содержанием ***олова*** 10,0 $мг/дм^3$. Для этого 5,0 $см^3$ ОР олова (100 $мг/дм^3$) вносят в колбу на 50,0 $см^3$ и доводят до метки раствором соляной кислоты концентрации 3,0 $моль/дм^3$.

Т а б л и ц а 2 - Приготовление аттестованных смесей

Аттестованная смесь		Разбавленный раствор		
Код	Концентрация, $мг/дм^3$	Код	Концентрация, $мг/дм^3$	Объем, $см^3$
АС-1	10,0	ОР	100,0	5,0
АС-2	5,0	ОР	100,0	2,5
АС-3	1,0	АС-1 ОР	10,0 100,0	5,0 или 0,5

АС-1, АС-2 устойчивы в течение 30 дней.

АС-3 устойчив в течении 15 дней.

9.4.3.Концентрированную соляную кислоту рекомендуется перегонять в кварцевых аппаратах при температуре 100 ^oC. Концентрация перегнанной соляной кислоты достигает 5÷8 $моль/дм^3$.

9.4.4. Фоновый электролит - раствор оксалата натрия с концентрацией 0,1 $моль/дм^3$:

Навеску (3.35±0.01) г оксалата натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 $см^3$, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску при нагревании. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированой водой .

9.4.5.Фоновый электролит - раствор лимонной кислоты с концентрацией 0,3 $моль/дм^3$:

Навеску (14,41±0.01) г лимонной кислоты 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.

9.5. Подготовка проб.

9.5.1. Подготовка анализируемых проб для определения содержания ***олова***

В стаканчик, проверенный на чистоту, мерной пипеткой вносят 2,0 $см^3$ анализируемого объекта, добавляют 6÷8 $см^3$ соляной кислоты

концентрации 5-8 моль/дм^3. Нагревают несколько минут на плитке при температуре не более 80 ^{o}C, выдерживают в течение 30 мин при комнатной температуре. Если есть осадок матрицы анализируемой пробы (соки с мякотью), то пробу центрифугируют или фильтруют через бумажный фильтр , предварительно промытый раствором разбавленной соляной кислоты (1|10). Объем центрифугата доводят до метки бидистиллированной водой (10-15 см^3). Полученный раствор используют для суммарного определения Sn и Pb.

9.5.2. Подготовка анализируемых проб для определения содержания ***свинца***

В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту, мерной пипеткой вносят анализируемый объект объемом 2-3 см^3. Прибавляют к пробе мерной пипеткой 10,0 см^3 раствора оксалата натрия (С=0,1 мг/дм^3) или 10,0 см^3 раствора H_3Cit с концентрацией 0.3 моль/дм^3. Стаканчик помещают на разогретую плитку и доводят до кипения . Остужают до комнатной температуры. Если есть осадок матрицы анализируемой пробы, то отфильтровывают через бумажный фильтр или центрифугируют. Фильтр предварительно промывают разбавленной соляной кислотой (1|10). Полученный раствор используют для ИВ-определения свинца в присутствии олова .

9.5.3. Подготовку холостых проб проводят аналогично (пп.9.5.1. и 9.5.2.), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемых проб.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для определения микроколичеств свинца и олова методом ИВ после подготовки анализируемых проб необходимо выполнять следующие операции :

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по п.9.1.1.-9.1.2.

10.1. Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту

10.1.1. Проверка стаканчиков и фонового электролита на чистоту при анализе на содержание ***олова***.

10.1.1.1. В кварцевый или стеклянный стаканчик вместимостью 10...20 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 фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку или электрохимический датчик.

10.1.1.2. Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.1.1.3. Устанавливают параметры измерения аналитических сигналов по п. 9.1.1.

10.1.1.4. Перемешивают инертным газом раствор в течение 120 с. Проводят процесс электролиза раствора в течении 60 с при чувствительности 2.10^{-8} А/мм.

10.1.1.5. По окончании электролиза отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от -0,80 В до -0,20 В.

10.1.1.6. Останавливают потенциал при (-0,05) В и проводят дорастворение олова с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

10.1.1.7. Операции по пп. 10.1.1.4 ... 10.1.1.6 повторяют 3 раза.

10.1.1.8. При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента менее 2 мм, стаканчик, фоновый электролит, электроды считать готовыми к проведению анализа. В противном случае следует провести очистку электрода или стаканчика и повторить операции по п.п.10.1.1.1-10.1.1.6.

10.1.1.9. Отключают электроды от прибора.

10.1.1.10. Операции по пп. 10.1.1.1...10.1.1.9 повторяют для всех используемых стаканчиков, необходимых для анализа на содержание олова в двух параллельных и одной "холостой" пробе.

10.1.2. Проверка стаканчиков и фонового электролита на чистоту при анализе на содержание ***свинца***.

10.1.2.1. В кварцевый или стеклянный стаканчик вместимостью 10...20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ раствора оксалата натрия (С= 0.1 моль/$дм^3$) или 10 $см^3$ раствора 0,3 моль/$дм^3$ H_3Cit. Стаканчик с фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.2.2. Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.1.2.3. Устанавливают параметры измерения аналитических сигналов по п. 9.1.1.

10.1.2.4. Перемешивают инертным газом раствор в течение 120 с. Проводят процесс электролиза раствора в течении 180 с при чувствительности 1.10^{-8} А/мм.

10.1.2.5. По окончании электролиза отключают газ и через 5 с начать регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от (-0,80) до (-0,20) В.

10.1.2.6. Останавливают потенциал при (-0,05) В и проводят дорастворение свинца с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

10.1.2.7. Операции по пп. 10.1.2.4...10.1.2.6 повторяют 3 раза.

10.1.2.8. При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 2 мм, стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по п.п.10.1.2.1-10.1.2.7.

10.1.2.9. Отключают электроды от прибора.

10.1.2.10. Операции по пп. 10.1.2.1...10.1.2.9 повторяют для всех используемых стаканчиков, необходимых для анализа на содержание свинца в двух параллельных и одной "холостой" пробе.

10.2. Анализ пробы на содержание олова

На фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик. Содержание олова определяют по разнице суммарной концентрации, найденной на фоне *HCl* и концентрации, найденной на фоне оксалата натрия 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 *HCl* можно пренебречь.

10.2.1. В стаканчик с фоновым электролитом, подготовленный к проведению измерений по п.п.10.1.1., мерной пипеткой вносят 0.2-0.5 $см^3$ анализируемой пробы , подготовленной по п. 9.5.1.

10.2.2. Повторяют последовательно операции по пп. 10.1.1.1... 10.1.1.6 для анализируемой пробы. Суммарный анодный пик олова и свинца регистрируют при потенциале -0,4...-0,5 В.

10.2.3. Если высота анодного пика олова будет превышать 200 мм, то необходимо изменить чувствительность прибора, масштаб по току и уменьшить время электролиза в соответствии с содержанием элемента в пробе (согласно табл.3). Если высота анодного пика олова будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электролиза.

10.2.4. Если проводить операции по п.10.2.3, то используют выбранные новые условия проведения процесса электролиза и регистрации вольтамперограмм в п.10.1.1.1. - 10.1.1.6, повторяют три раза.

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

10.2.6. 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 0,2 $см^3$), чтобы не изменить кислотность фонового электролита. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации чувствительности прибора приведены в табл.3.

10.2.7. Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС олова по п.п. 10.2.4 три раза.

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

10.2.9. Выливают содержимое стаканчика.

10.2.10. Промывают стаканчик по п.9.2.1.

10.2.11. Операции по п.п. 10.2.1 ... 10.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

10.3. Анализ пробы на содержание свинца

10.3.1. В стаканчик с фоновым электролитом, подготовленный к проведению измерений по п.п. 10.1.2., мерной пипеткой вносят 1.0-2.0 $см^3$ анализируемой пробой, подготовленной к измерению по п.9.5.2.

10.3.2. Повторяют последовательно операции по п.п. 10.1.2.1.... 10.1.2.6., но не для фонового электролита, а для пробы. Анодный пик свинца регистрируют при потенциале (-0,40)...(-0,50) В.

10.3.3. Если высота анодного пика элемента будет превышать 200мм, то необходимо изменить чувствительность прибора (загрубить) или уменьшить время электролиза в соответствии с содержанием элемента в пробе (согласно табл.3). Если высота анодного пика элемента будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электролиза.

10.3.4. Если проводить операции по п.п. 10.3.3., то используют выбранные новые условия проведения процесса электролиза и регистрации вольтамперограмм (см. п.10.1.2.4. - 10.1.2.6). Операции повторяют три раза.

10.3.5. Измеряют мерительной линейкой высоту анодного пика определяемого элемента - свинца.

10.3.6. В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента (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 0,2 $см^3$), чтобы не изменить кислотность фонового электролита. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации чувствительности прибора приведены в табл.3.

Т а б л и ц а 3 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей и чувствительности прибора при регистрации вольтамперограмм при анализе проб фруктовых и овощных соков, компотов.

Диапазон определяемых концентраций элемента, $мг/дм^3$	Время электролиза, мин	Концентрация аттестованной смеси, используемой для добавок, $мг/дм^3$	Рекомендуемый объем добавок, $см^3$	Чувствительность прибора, А/мм
свинец				
0,01...0,10	2...3	10	0,01...0,03	4.10^{-9}...1.10^{-8}
0,10...1,0	2	10	0,04...0,06	1.10^{-8}...4.10^{-8}
1,0...5,0	0,5	100	0,01...0,04	4.10^{-8}
олово				
1...50	0,5...1,0	10	0,01...0,04	8.10^{-9}...2.10^{-8}
50...100	1/3...2/3	100	0,02...0,08	2.10^{-8}...8.10^{-8}
100...500	1/12..1/3	100	0,04....0,08	8.10^{-8}

10.3.7. Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС свинца по п.п. 10.3.4. три раза.

10.3.8. Измеряют мерительной линейкой высоту анодного пика Pb в пробе с добавкой АС.

10.3.9. Выливают содержимое стаканчика.

10.3.10. Промывают стаканчик по п. 9.2.1.

10.3.11. Операции по п.п. 10.3.1 ... 10.3.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

10.4. Оформление результатов измерения

При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий согласно табл.4.

Таблица 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

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

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Обработку результатов измерений аналитических сигналов (высот анодных пиков определяемых элементов) и расчет концентраций в анализируемой пробе проводят следующим образом :

11.1. Расчет величин максимальных анодных токов

11.1.1. Для определяемого элемента рассчитывают среднее из трех значений высот анодных пиков, полученных при 3-х кратной регистрации вольтамперограммы пробы, не учитывая первую вольтамперограмму.

11.1.2. По средней высоте анодного пика для данного элемента вычисляют значение анодного тока металла по формуле:

$$I_i = h_i \cdot \alpha,$$

где:

I_i - величина максимального анодного тока данного элемента в данной пробе, А;

h_i - средняя высота пика элемента в пробе, мм;

α - чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм.

Такой расчет проводить для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы (i =1) и пробы с добавкой (i =2) аттестованной смеси элемента.

11.1.3. Если регистрация вольтамперограмм пробы и пробы с добавками АС проводят без изменения чувствительности прибора, то операции по п.11.1.2 можно не проводить, используя в дальнейших расчетах величины высот пиков вместо токов пиков.

11.2. Расчет содержания элементов в пробе

11.2.1. Расчет содержания ***свинца*** в анализируемой пробе проводят по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{нав} \cdot V_{ал}}$$

где: X_1 - содержание свинца в анализируемой пробе, мг/кг или мг/$дм^3$;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси свинца, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_Д$ - 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;

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

$V_{мин}$ - общий объем пробы после пробоподготовки, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты от $V_{мин}$, см^3.

11.2.2. Аналогичные вычисления проводят по п.11.2.1 для второй параллельной анализируемой пробы и холостой пробы.

11.2.3. Если в "холостой" пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то необходимо оценить истинное содержание элемента в каждой из параллельных проб:

$$X` = X_1 - X_{хол}.$$
$$X`` = X_2 - X_{хол}.$$

11.2.4. Расчет **суммарного** содержания ***олова и свинца*** в пробе. Проводят расчеты для суммарного содержания олова и свинца в пробе по следующей формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{нав} \cdot V_{ал}}$$

где: X - суммарное содержание свинца и олова в анализируемой пробе, мг/кг или мг/дм^3;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси олова, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_Д$ - 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;

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

$V_{мин}$ - общий объем пробы после пробоподготовки, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты от $V_{мин}$, см^3.

11.2.5. Расчет концентрации ***олова*** в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то содержание олова определяют по разнице суммарной

концентрации, найденной на фоне *HCL*, и концентрация свинца, найденной на фоне оксалата натрия, где олово не проявляется.

Расчет концентрации олова проводят по формуле:

$$X_{Sn} = X - X_{Pb}, \text{ где}$$

X - суммарное содержание Sn и Pb, найденное на фоне соляной кислоты, мг/дм^3;

X_{Pb} - содержание свинца, найденное на фоне лимонной кислоты, мг/дм^3;

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

$$X_{sn} = X \quad \text{, если} \quad \frac{X_{Sn}}{X_{Pb}} \rangle 10$$

11.2.6. Результаты измерений и вычислений рекомендуется оформлять записью в журнале по форме, приведенной в табл.5.

Т а б л и ц а 5 - Рекомендуемая форма записи результатов анализа проб

Проба (номер, характеристика)	Номер параллельного определения	Содержание элемента в пробе, мг/дм^3	Содержание элемента в холостой пробе, мг/дм^3	Истинное содержание элемента, мг/дм^3
1	2	3	4	5

11.2.7. Таким образом, по двум параллельным определениям получены два значения концентрации X' и X". Далее рассчитывают среднее арифметическое,

$$X = \frac{X' + X''}{2}$$

Определяют допускаемое расхождение между параллельными определениями, d, подставляя X в соответствующее выражение табл.6, или по табл.7. Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого: | X' - X" | ≤ d, то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа. В противном случае анализ следует повторить, используя резервную пробу.

11.2.8. По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность, Δ, по табл.1 или 6, поскольку K= Δ при P=0,95, или используя численные значения, приведенные в табл.7.

11.3. Форма представления результата анализа

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

результат анализа (X, мг/дм^3),

характеристика погрешности (δ, %), P=0,95

или

(X $\pm$ Δ), мг/дм^3, P = 0,95, где $\Delta = \frac{\delta}{100} \cdot X$, мг/дм^3.

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. *Контроль сходимости результатов параллельных определений* при анализе одной пробы проводят по двум параллельным результатам анализа, полученным в одинаковых условиях, по п.11.2.8 настоящей методики.

12.2. *Контроль воспроизводимости* проводят по двум результатам анализа, полученным в разных условиях, Xa' и Xa".

Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации, X_a:

$$X_a = \frac{X'_a + X''_a}{2}$$

Определяют допускаемое расхождение между результатами анализа, D, подставляя X_a в соответствующее выражение табл.6, или по табл.7.

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

$$|X'_a - X''_a| \le D$$

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

12.3. *Контроль точности результатов анализа* проводят по двум вариантам:

12.3.1. В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов (ГСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов. Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, то образцами

для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций. Добавка делается на самой ранней стадии (до пробоподготовки). При этом используется алгоритм контроля по методу "введено-найдено" в варианте сравнения с АС или СО.

В этом случае расхождение между результатом анализа образца для контроля и аттестованным значением содержания элемента в нем не должны превышать значений К, полученных по выражению, приведенному в табл.6, или по табл.7:

$$|X - C_{ат}| \le K,$$

где: $C_{ат}$ - аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце или в подготовленном образце для контроля;

X - результат анализа стандартного образца или аттестованной смеси;

К - норматив оперативного контроля точности.

12.3.2. По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ГСО определяемого компонента. К добавкам предъявляется ряд требований:

- добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии пробоподготовки и анализа;
- проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых содержаний компонента.

Контроль проводят в этом случае по результатам анализов пробы до ($X_п$) и после ($X_{пд}$) введения добавки определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между найденной $X_д = X_{пд} - X_п$ и вводимой, $C_д$, концентрацией добавки по абсолютной величине при P=0,90 не должна превышать значений K_1:

$$|X_{нд} - X_н - C_д| \le K_1$$

Значения K_1 для данного значения $X_п$ определяют по выражению, приведенному в табл.6 или по табл.7.

12.4. Для удобства пользователю численные значения нормативов контроля точности, рассчитанные по выражениям табл.6, для некоторых результатов анализа (X) приведены в табл.7. Здесь же приведены значения характеристики абсолютной (Δ) и относительной (δ) погрешности результатов анализа, учитывая, что Δ= К и = $\delta = \frac{\Delta}{X} \cdot 100\%$ (отн.).

Для промежуточных значений концентраций X в табл.7 можно использовать метод линейной интерполяции.

Т а б л и ц а 6 - Выражения для расчета нормативов оперативного контроля

Норматив оперативного контроля	Элемент	Диапазон определяемых содержаний элемента, мг/кг	Вид уравнений зависимости нормативов оперативного контроля от содержания (X, мг/кг) элемента в пробе
Норматив контроля сходимости - d при P=0,95 и n =2	**Олово Sn**	0,5 .. 500	d = 0,194 lg X - 0,664
Норматив контроля воспроизводимости - D при P=0,95 и N=2			lg D = 0,915 · lg X - 0,516
Норматив контроля точности - K при P=0,95			lg K = 0,608 · lg X - 0,358
Норматив контроля точности - K1 при P=0,90			lg K1 = 0,903 · lg X - 0,458
Норматив контроля сходимости - d при P=0,95 и n =2	**Свинец Pb**	0,1 .. 5,0	d = 0,227.X
Норматив контроля воспроизводимости - D при P=0,95 и N=2			D = 0,388· X
Норматив контроля точности - K при P=0,95			lg K = 0,988 lg X - 0,537
Норматив контроля точности - K1 при P=0,90			lg K1 = 0,956· lg X - 0,382

Т а б л и ц а 7 - Значения нормативов контроля точности при определении микроколичеств олова и свинца в пробах овощных и фруктовых соков, компотов методом инверсионной вольтамперометрии

Эл-т	X, мг/кг	d, мг/кг	D, мг/кг	Δ=K, мг/кг	K1, мг/кг	δ,% отн.
Sn	0,20	0,04	0,06	0,05	0,09	25
	0,50	0,10	0,16	0,12	0,19	24
	1,00	0,19	0,30	0,21	0,35	21
	5,00	0,97	1,32	0,80	1,49	16
	10,00	1,90	2,50	1,40	2,80	14
	50,00	9,70	10,90	5,30	11,90	11
	100,0	19,40	20,50	9,40	22,30	9
	200,0	38,80	38,70	16,60	34,70	8
	300,0	58,20	56,10	23,20	60,20	8
	400,0	77,60	73,00	29,40	78,00	7
	500,0	97,00	89,50	35,30	95,50	7
Pb	0,10	0,028	0,039	0,030	0,046	30
	0,20	0,055	0,078	0,059	0,088	30
	0,50	0,14	0,190	0,150	0,210	30
	1,00	0,28	0,39	0,29	0,41	29
	2,00	0,55	0,78	0,58	0,80	29
	3,00	0,83	1,16	0,86	1,19	29
	4,00	1,11	1,55	1,14	1,57	28
	5,00	1,38	1,94	1,42	1,95	28

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА

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

А.1.Определение концентрации олова

А.1.1. Для определения концентрации олова из команды «Выбор» загрузить файл «SNK» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">3 - Вкл.</td><td>Тип Развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-Циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">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>1. Подготовка раствора</td><td>180 – 300 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</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
200 2 : +0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>-0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>10 – 60</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><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 80 мВ/с</td><td>-0,20</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">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="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Sn
Потенциал - 0,5
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

А.1.2. Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания олова

А.1.2.1. В прокаленные в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевые стаканчики вместимостью 10...20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 2,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации (5 ÷ 8) моль/$дм^3$, добавляют (8 ÷ 10) $см^3$ бидистиллированной воды.

А.1.2.2. Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду " Фон", нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство пользователя» п.9).

В трассе должно быть указано время накопления 60 с.

А.1.2.3. Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («Удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя».

А.1.2.4. 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 определяемого элемента (или был менее 0,1 мкА).

А.1.3. Анализ пробы на содержание олова

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

А.1.3.1. В проверенные на чистоту стаканчики (по п.3 Приложения) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой аликвоту объемом 0,2 – 0,5 $см^3$ пробы, подготовленной по п.9.5.1. настоящей методики.

А.1.3.2. Запускают команду «Проба» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» п.10). 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 следует исключить, оставшиеся усреднить.

А.1.3.3. Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» п.11)

А.1.3.4. Заполняют таблицу «Количество», например:

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

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС олова с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обработать также, как при измерении пробы по п.1.3.2. Приложения и по п.11 «Руководства пользователя».

В результате будет получено 3 значения концентрации олова в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя» п.12).

А.1.3.5. После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой. Стаканчики промывают по п.9.2 методики.

А.2. Определение концентрации свинца

А.2.1. Для определения концентрации свинца из команды «Выбор» загрузить файл «PBK» («PBS») со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">3 - Вкл.</td><td>Тип Разверки</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

Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>180 – 300 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</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
200 2 : +0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>-0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 – 180</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><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 80 мВ/с</td><td>-0,20</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">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="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Pb
Потенциал - 0,4
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

А.2.2. Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания свинца

А.2.2.1. В прокаленные в муфельной печи или в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевые стаканчики вместимостью 10 – 20 $см^3$ с помощью мерной пипетки вносят 10 $см^3$ раствора лимонной кислоты концентрации 0,3 моль/$дм^3$.

А.2.2.2. Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «Фон», нажимают ко-

манду «Пуск» (см. «Руководство пользователя» п.9).

В трассе должно быть указано время накопления 180 с.

А.2.2.3. Снять 3 – 5 вольтамперограмм, провести их обработку («Удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя»).

А.2.2.4. 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 определяемого элемента (или был менее 0,1 мкА).

А.2.3. Анализ пробы на содержание свинца

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

А.2.3.1. В проверенные на чистоту стаканчики (по п.2.2. Приложения) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой аликвоту объемом 1,0 – 2,0 $см^3$ пробы, подготовленной по п.9.5.2 настоящей методики.

А.2.3.2. Запускают команду «Проба» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» п.10). 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. Не воспроизводимые вольтамперограммы следует исключить, оставшиеся усреднить.

А.2.3.3. Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя» п.11)

А.2.3.4. Заполняют таблицу «Количество», например:

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

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС свинца с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обрабатывают также, как при измерении пробы по п.2.3.2 Приложения и по п.11 «Руководства пользователя». В результате будет получено 3 значения концентрации свинца в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной

пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя» п.12).

А.2.3.5. После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой. Стаканчики промывают по п.9.2 методики.

А.3. Расчет содержания олова в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то содержание олова определяют по разнице 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 :

$$Xsn = X - Xpb \text{ , где}$$

X - суммарное содержание олова и свинца, найденное на фоне соляной кислоты , мг/дм^3

Xpb - содержание свинца , найденное на фоне оксалата натрия (лимонной кислоты), мг/дм^3 .

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.

$$X_{sn} = X \quad \text{, если} \quad \frac{X_{Sn}}{X_{Pb}} \rangle 10$$

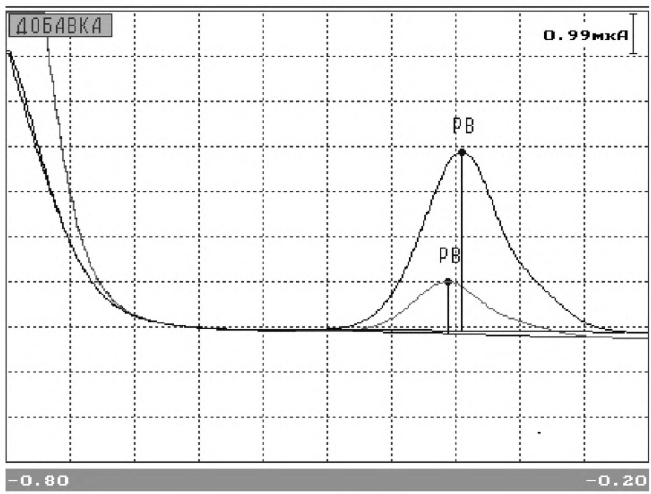


РИС. 1. Измерение пика свинца

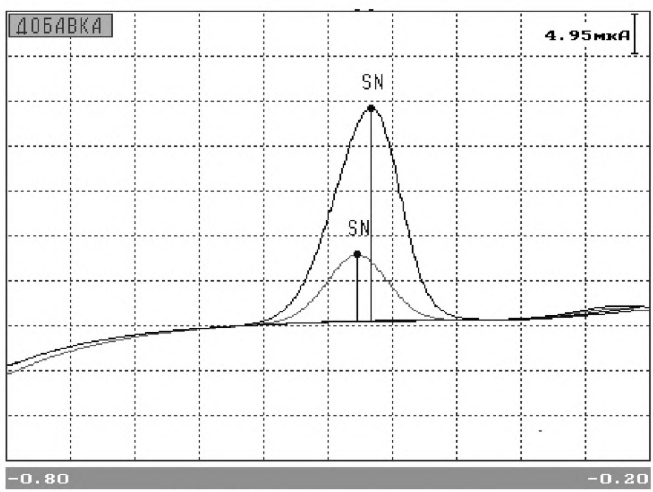


РИС.2. Измерение пика олова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

Библиография

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

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

[3] ТУ 4215-000-36304081-96 Анализатор вольтамперометрический ТА-1. Технические условия

[4] ТУ 4215-001-05828695-95 Анализатор универсальный вольтамперометрический. Технические условия

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

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

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

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

И Н Ф О Р М А Ц И О Н Н Ы Е Д А Н Н Ы Е

РАЗРАБОТЧИКИ:

Фоминцева Е.Е.- младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета и ООО "НПП Техноаналит";

Мордвинова Н.М. - зав. лабораторией Томского центра стандартизации , метрологии и сертификации, к.х.н.;

Захарова Э.А. - с.н.с. НИЛ микропримесей ТПУ, к.х.н.;

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

gost.e-ecolog.ru