Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2004.01111)

МУ 08-47/150

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Корма, кормовые продукты перерабатывающих предприятий, комбикорма, премиксы, белково-витаминные добавки.

Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации мышьяка

взамен МУ 08-47/065

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/150

(взамен 08-47/065)

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/150 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

КОРМА, КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, КОМБИКОРМА, ПРЕМИКСЫ, БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫЕ ДОБАВКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

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

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Мышьяк	от 0,007 до 7,0 включ.	12	17	36

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*
Мышьяк	от 0,007 до 7,0 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,48 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 9 февраля 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"9" февраля 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

"____" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева

"15" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"27" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

"9" февраля 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А.Власов
"21" 04 _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____ Г.Б.Слепченко
" 9 " февраля 2004 г.

МУ 08-47/150
(по реестру метрологической службы)

КОРМА, КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, КОМБИКОРМА, ПРЕМИКСЫ, БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫЕ ДОБАВКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

взамен МУ 08-47/065

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, КОМБИКОРМОВ, ПРЕМИКСОВ, БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫХ ДОБАВОК НА СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П. Пикула
" 9 " февраля 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/150) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации мышьяка при анализе проб кормов, кормовых продуктов перерабатывающих предприятий, комбикормов, премиксов, белково-витаминных добавок методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Мешающее влияние органических веществ матрицы пробы, а также меди и железа на определение массовой концентрации мышьяка устраняется в процессе пробоподготовки.

Диапазон содержаний определяемого элемента (мышьяка) составляет от 0,007 до 7,0 мг/кг. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшение навески пробы (до 10 раз). Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большей аликвоты анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления (до 10 раз).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-96 Методики выполнения измерений

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

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

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

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

ГОСТ 1973-73 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118–77 (СТ СЭВ 4276–83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8625-77 Манометр. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 10852-86 Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

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

ГОСТ 27262-87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

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

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

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

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

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

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 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

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

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

3 СУЩНОСТЬ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

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

Растворение навески и окисление при этом всех форм мышьяка до As(5+) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и перекиси водорода в присутствии солей магния. После упаривания полученного раствора стаканчик с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при 550 °С – 580 °С для сжигания органических веществ (ОВ). Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток восстановителя и серной кислоты удаляют кратковременным нагреванием в муфельной печи.

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

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

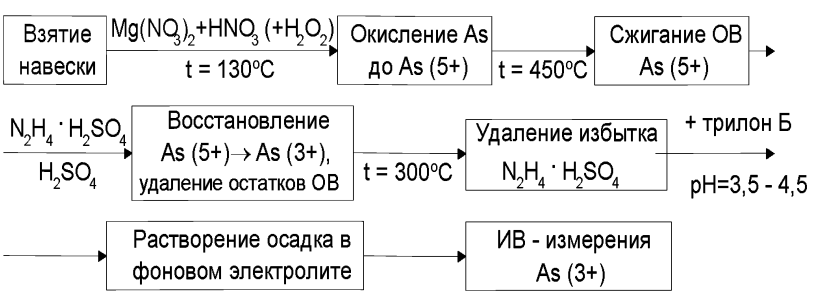


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб кормов, кормовых продуктов перерабатывающих предприятий, комбикормов, премиксов, белково-витаминных добавок на содержание мышьяка

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

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

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

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Мышьяк	От 0,007 до 7,0 включ.	12	17	36

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Прибор и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

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

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.009.

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

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

5.1.7 Проанализированные растворы собирают в специальные емкости (бутыли)

5.2 Требования к квалификации операторов

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативной документации для данного типа лабораторий для конкретных целей анализа и данного вида анализируемого объекта.

Для анализа следует одновременно использовать две параллельных и одну холостую пробу или две параллельных и одну резервную пробу.

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

При 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 анализатор вольтамперометрический СТА [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (приложение Б, Инструкция №1);
- или анализатор вольтамперометрический АВА-1 [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод - золотографитовый на основе графита;
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора*.

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

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

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

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке*.

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

7.1.8 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736; или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до

---

* Необходимы в анализаторах, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока.

600 ^{0}С с погрешностью ± 25 ^{o}С ;

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

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

7.1.10 Щипцы тигельные [5].

7.1.11 Линейка мерительная по ГОСТ 17435.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3; бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0; 20,0 см^3.

7.2.3 Кварцевые стаканчики вместимостью 20 - 25 см^3.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

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

7.3.2 Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

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

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

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

7.3.6 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

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

7.3.8 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.9 Калий хлористый [7].

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

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

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

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

7.3.14 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228.

7.3.15 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.16 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 - 14).

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

7.3.18 Бумага масштабно-координатная.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

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

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 полярографа или вольтамперометрических анализаторов (АМВ, СТА, СВА-1БМ, СУЛЬФАТ-1-01, ВОЛАН, АВА-1 и др.), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1 Устанавливают следующий режим работы приборов:

Поляризующее напряжение для электронакопления мышьяка, В	минус 1,0
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,60
Конечное напряжение развертки, В	0,60

Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20 - 50
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода), А/мм	$1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-7}$
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), мин	1 - 5

9.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 – 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 300 °С – 360 °С в течение 5 – 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтром с сухой питьевой содой, споласкивают водопроводной водой, чистой разбавленной азотной кислотой и бидистиллированной водой. As (3+) не адсорбируется стенками стаканчиков, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (отсутствие мышьяка) перед каждым анализом.

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

9.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

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

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

9.3.1.2 Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистилли-

[*] Необходимы в анализаторах, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока.

рованной водой и сразу проводят нанесение на поверхность золотой пленки электрохимически из раствора $AuCl_3$. Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100 $мг/дм^3$. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с *. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 300 с (при перемешивании раствора). Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

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

9.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

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

9.4 Приготовление растворов

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

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

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

Для этого на аналитических весах берут навеску 0,660 г ангидрида мышьяковистого, растворяют в 40,0 $см^3$ натрия гидроксида концентрации 2,0 $моль/дм^3$, нейтрализуют раствором серной кислоты концентрации 2,0 $моль/дм^3$ и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 100,0 $см^3$.

9.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 и АС-5 с содержанием по 10,0; 7,0; 5,0; 1,0 и 0,7 $мг/дм^3$ мышьяка готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 и 10,0 $см^3$ бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

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

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора мышьяка
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
100,0	1,45	25,0	7,0	АС-2
100,0	1,25	25,0	5,0	АС-3
10,0	2,50	25,0	1,0	АС-4
10,0	0,70	10,0	0,7	АС-5

АС-1 устойчива в течение 30 дней, АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней, АС-4 и АС-5 – в течение 7 дней.

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

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

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

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

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

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 12,0 см^3 концентрированной серной кислоты, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

а) Навеску (2,96 ± 0,01) г $Mg(NO_3)_2$ растворяют в колбе вместимостью 100,0 см^3 бидистиллированной водой с добавлением 1 – 2 капель

концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой;

б) Навеску (0,80 ± 0,01) г *MgO* помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, добавляют 5,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и, после растворения, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

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

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

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

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

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

9.5 Подготовка проб

9.5.1 Подготовка проб кормовых продуктов перерабатывающих предприятий, комбикормов, премиксов, белково-витаминных добавок для анализа на определение массовой концентрации мышьяка проводится следующим образом:

Пробу анализируемого продукта навеской 0,2 – 0,5 г, взвешенной на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20,0 $см^3$, добавляют 1,5 – 2,0 $см^3$ раствора $Mg(NO_3)_2$ концентрации 0,2 моль/$дм^3$; (4,0 ± 0,5) $см^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 - 100 ^0C и выдерживают до полного растворения пробы (при открытой крышке комплекса).

После растворения пробу упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до влажных солей. Повторно обрабатывают пробу меньшим объемом азотной кислоты с добавлением 0,5 см^3 пероксида водорода. Эту операцию повторяют четыре – пять раз. Последний раз упаривают пробу до сухого остатка.

Помещают стаканчик с сухим остатком пробы в разогретую до (450 ± 5) ^{0}С муфельную печь или нагревают до этой же температуры комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при закрытой крышке и выдерживают в течение 5 мин. После прокаливания остаток в стаканчике не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки концентрированной азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют.

После получения остатка белого цвета его охлаждают, добавляют 0,5 см^3 бидистиллированной воды, 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов (примерно 0,01 г) сернокислого гидразина. Стаканчик помещают вновь на плитку или в комплекс пробоподготовки при температуре 160 °С на 10 – 15 мин (при открытой крышке), затем увеличивают температуру до 300 °С и остаток упаривают досуха (до полного прекращения выделения паров SO_3 со стенок стаканчика).

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

Проба готова к измерению.

9.5.2 При анализе данных продуктов "холостую" пробу делать не обязательно, так как мышьяк ни в реактивах, ни в воде не обнаружен. Посуда отмывается от мышьяка очень легко. Исключение составляет случай, когда мышьяк присутствует в реактивах, тогда "холостую" пробу анализировать необходимо.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализов проб кормовых продуктов перерабатывающих предприятий, комбикормов, премиксов, белково-витаминных добавок для определения массовой концентрации мышьяка методом ИВ необходимо выполнять следующие операции на примере серийных полярографов (ПУ-1, РА-2 и др.):

10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электрода на чистоту

10.1.1 В приготовленный по 9.2.1 кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3 с помощью пипетки вносят 1,0 - 2,0 см^3 раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/дм^3 (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 5 – 10 см^3. Стаканчик с полученным фоновым электролитом по-

мещают в электрохимическую ячейку.

Фоновым электролитом является полученный раствор трилона Б концентрации 0,02 – 0,01 моль/дм^3.

10.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

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

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

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

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

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

10.1.8 Операции по 10.1.5 - 10.1.7 повторяют три раза.

10.1.9 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков-аналитических сигналов мышьяка в области потенциалов от 0,01 В до 0,05 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают по 9.2. При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме следует сменить индикаторный электрод или снова нарастить на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов мышьяка, стаканы и используемые растворы считаются чистыми.

10.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка

После приготовления нового ЗГЭ или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка.

Для этого выполняют следующие операции:

10.2.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10,0 см^3 вносят 0,10 см^3 аттестованного раствора мышьяка (АС-2)

---

* См. примечание на стр. 8

концентрации 10,0 мг/дм^3. Полученный раствор имеет концентрацию мышьяка, равную 0,10 мг/дм^3 и он является контрольной пробой мышьяка.

Стаканчик с контрольной пробой мышьяка помещают в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 10.1.2 - 10.1.8, сократив время электронакопления до 120 - 180 с.

10.2.2 Измеряют высоту аналитического сигнала анодного пика мышьяка от остаточного тока до вершины пика ($E_п$ =0,01 - 0,05 В) с помощью мерительной линейки.

Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1) .

10.2.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку аттестованной смеси (АС) раствора мышьяка. Проводят измерение по 10.1.2 - 10.1.8. в тех же условиях.

Получают среднее значение величины аналитического сигнала мышьяка с добавкой АС (I_2) .

10.2.4 Рассчитывают концентрацию (Х) мышьяка в контрольном образце по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{I_2 - I_1 \cdot V_{пробы}} \quad ,$$

полагая : $C_Д$= 10,00 мг/дм^3 , $V_Д$= 0,10 см^3, $V_{пробы}$= 10,0 см^3.

10.2.5 Если полученное значение концентрации мышьяка не отличается от контрольного значения, равного 0,10 мг/дм^3 , более чем на 15 %, то условия работы соответствуют нормальным и приступают к анализу пробы.

10.2.6 Если полученное значение концентрации мышьяка (Х) отличается от контрольного (0,10 мг/дм^3) более, чем на 15 %, то операции по 10.2.1 - 10.2.4 повторяют с другим стаканчиком, с другим фоновым электролитом.

Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то следует обновить золотую пленку на ЗГЭ по 9.3.1.1 - 9.3.1.2.

10.3 Выполнение ИВ-измерений при анализе пробы

10.3.1 Стаканчик с подготовленной для измерения пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку. Если в пробе значение pH раствора 2 - 3, то добавляют сухой цитрат натрия, доведя значение pH до 3,5 - 5,0. Такое значение pH раствора необходимо для более полного связывания меди в трилонатный комплекс, иначе пик меди

мешают аналитическому сигналу мышьяка, поскольку потенциал пика меди находится в диапазоне от 0,25 В до 0,28 В.

10.3.2 Повторяют последовательность операций по 10.1.2 - 10.1.7.

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

10.3.4 Операции по 10.1.5 - 10.1.7 повторяют три раза в выбранных по 10.2.3 условиях.

10.3.5 Измеряют линейкой высоты пиков мышьяка от вершины пика до остаточного тока. Если в пробе содержание железа больше 5 мг/кг, о чем говорит появление волны перед пиком мышьяка, то для правильной оценки остаточного тока рекомендуется в том же растворе сделать дополнительную съемку вольтамперной кривой без накопления (t=0). При этом значения токов до и после пика мышьяка должны совпадать.

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки АС известной концентрации приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 - Рекомендуемые условия анализа проб кормовых продуктов, комбикормов, премиксов, белково-витаминных добавок при различном содержании мышьяка

Содержание мышьяка, мг/кг	0,007 - 0,1	0,1 - 1,0	1,0 - 7,0
Навеска, г	1,0 - 0,2	0,2 – 0,5	0,2
Время электролиза, с	600	300	100
Концентрация АС для добавки, $мг/дм^3$	0,7 – 1,0	1,0 - 5,0	5,0 – 7,0
Рекомендуемый объем добавки АС, $см^3$	0,01 - 0,02	0,02 - 0,10	0,10 - 0,20

10.3.7 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС мышьяка по 10.1.4 - 10.1.6 три раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

10.3.8 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС по 10.2.2.

10.3.9 Если в пробе содержится большое количество железа и меди, то пики мышьяка искажаются. В этом случае берут навеску анализи-

руемой пробы в два - три раза меньше, чем предусмотрено в 9.5.1 или берут аликвоту подготовленной пробы.

10.3.10 Выливают содержимое стаканчика.

10.3.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.3.12 Операции по 10.3.1- 10.3.12 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб и для резервной или холостой пробы в одинаковых условиях.

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

Т а б л и ц а 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

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

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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

11.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

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

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

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

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

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

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

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

m – масса анализируемой пробы, г;

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

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

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

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 5.

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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Мышьяк	от 0,007 до 7,0 включ	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}43 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

по формуле

$$r = 0,34 \cdot \overline{X}. \quad (4)$$

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

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

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;

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

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

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

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

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

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

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

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

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

воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Мышьяк	от 0,007 до 7,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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 [10]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:
- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

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

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

Проверяют условие

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

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 (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д. при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/кг.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{Л}} = 0{,}84 \cdot R = 0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad \text{(А.4)}$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6, $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

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

$$R_{\text{ЛК}} \le R_{\text{Л}}. \qquad \text{(А.5)}$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 5.

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

С - величина добавки.

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

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 12.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы с отсутствием данного элемента или очень малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Элемент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_П = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}30 \cdot \overline{X}\ . \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К\ . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА (с программным обеспечением DOS)

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

Б.1 Приготовление индикаторного золото-графитового электрода (ЗГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) устанавливают в ячейку анализатора СТА.

Б.1.1 Устанавливают электроды:
графитовый (катод) – в гнездо РЭ,
хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;
трубочки для подачи газа.

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

Трасса H2SO4

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 – Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 I рез = I 1 - I 2 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	60 с Цикл мс 1: -1,000 200 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	

5. Накопление	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
6. Успокоение	5 с	0	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	0	Отключено			
Число циклов – 3 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент - Потенциал 0 Зона [+/- мВ] 0						

Б.1.3 Запускают команду «ФОН», команду «ПУСК» и проводят три цикла поляризации электродов. После этого выбирают команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

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

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

Трасса AU

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 – Вкл.	2 - Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовый Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 Iрез = I 1 - I 2 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	0 Цикл мс 1: -1,000 0 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	20 с	0,800	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	120 с	-0,500	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
6. Успокоение	5 с	-0,500	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+ 0,600	Отключено			

Число циклов – 1 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20	Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.	
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Потенциал Зона [+/- мВ]		

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

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

Промывают электроды бидистиллированной водой. На торце графитового электрода должна быть видна пленка золота. После работы ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте (Трасса H_2SO_4 – электрохимическая очистка), как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Проводят команду «ВЫХОД» для выбора следующего файла.

Б.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

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

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

Б.2.2 Стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (1 - 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8 – 9 $см^3$ дистиллированной воды) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду “ФОН” (см. “Руководство пользователя”).

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

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

Трасса AS

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

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

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

Б.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10 $мг/дм^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

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

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
As	0,02	10,0

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

Б.2.7 Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Б.3 Измерения при анализе пробы на содержание мышьяка

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

Б.3.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят пробы, подготовленные для измерения по 8.1.1. методики.

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

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

Например:

Масса навески	0,50 [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 [$мг/дм^3$]
As	0,01	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС мышьяка с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

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

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

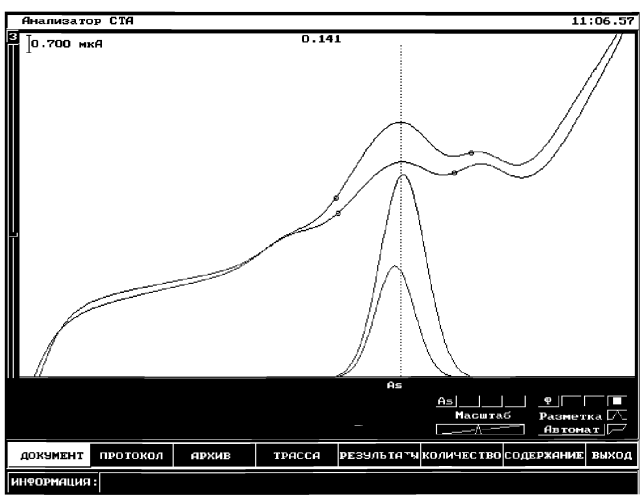


Рисунок 2. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в пробе (1) и в пробе с добавкой АС (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)
Библиография

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

[1] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия
[2] ТУ 4215-001-20694097-98 Анализатор вольтамперометрический СТА-1. Технические условия
[3] ТУ 4215-002-00227703-95 Анализатор вольтамперометрический АВА-1. Технические условия
[4] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия
[5] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия
[6] ТУ 6-09-2502-77 Вода обессоленная. Технические условия
[7] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос.ч. Технические условия
[8] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б. Технические условия
[9] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[10] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНСТРУКЦИЯ

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

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

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

- Электроды:
  - индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электрохимически нанесенной на него пленкой золота);
  - электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
  - сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
  - тефлоновые трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Подготовка золотографитового индикаторного электрода (ЗГЭ)

Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (около 10 см^3) помещают в электролитическую ячейку, устанавливают соответствующую систему электродов.

Загружают файл созданной заранее методики **«Обработка ГЭ в серной кислоте»** (в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»).

В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Обработка ГЭ в серной кислоте]**						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**30**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
Y	**Обработка электрода**	**60**	**-1,000**	**1,000**	-	Y	Y
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

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

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **0**		
Y	Ячейка 2	**[5]**			
Y	Ячейка 3	Схема		Инверсия по току	
		[2-х электродная]		Инверсия по потенциалу	
				Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**		
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн	

Элемент

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

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например «Обработка ГЭ в серной кислоте»). Запускают команду «**Запуск подготовки раствора**».

Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу проводят нанесение на поверхность золотой пленки электрохимически из раствора $AuCl_3$.

Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100 $мг/дм^3$.

Загружают файл созданной заранее методики **«Формирование ЗГЭ»** (в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»).

В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Формирование ЗГЭ**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка** раствора	**60**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000		-		
Y	**Накопление**	**120**	**0,000**		-	Y	Y
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	**[Ступенчатая]**	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Режим

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

Элемент

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

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

Запускают команду  **«Запуск подготовки раствора»**. Комплекс проводит 1 измерение. Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной ки-

слоте, как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

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

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

Трасса

Методика

Наименование [**Мышьяк**]

	Трасса	Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**0,600**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,600**		-	Y	
Y	**Накопление**	**60**	**-1,000**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,600**				
Y	**Развертка**	**80 мВ/с**	**0,600**				

Развертка

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

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**As**	**0,050**	**100**	
2		0,000	0,000	

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

Измерение фона. В чистыq кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ пипеткой или дозатором вносят 1 - 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8 – 9 $см^3$ дистиллированной воды, стаканчик помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по В.1.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,03 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный

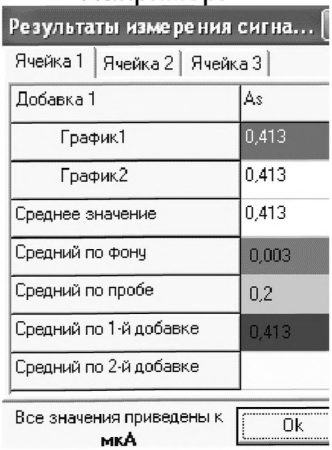
раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,03 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

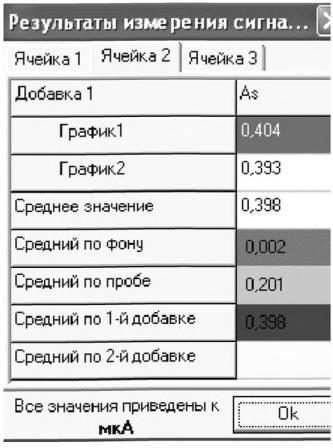
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

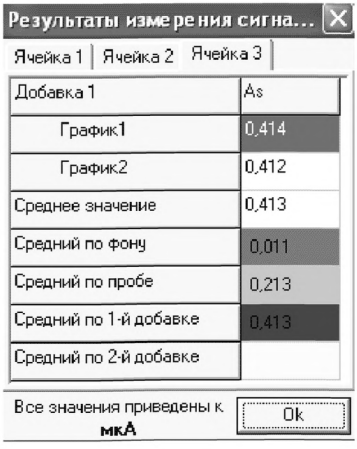
Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

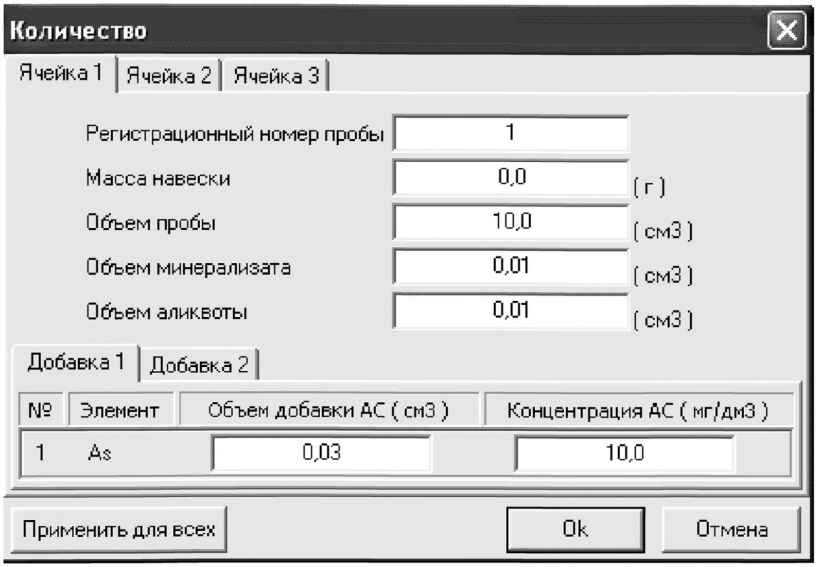
Например:





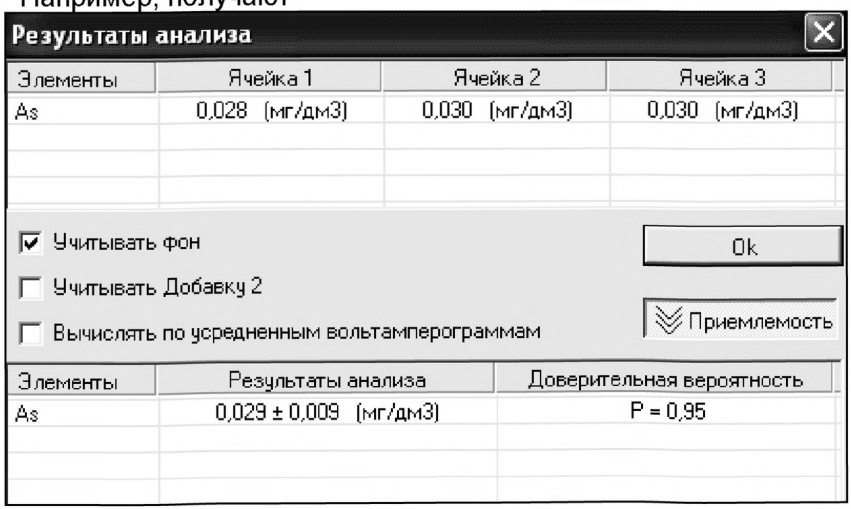


Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе. Заполняют таблицу «**Количество**»., например:



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

Например, получают



Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку золото-графитовых электродов следует повторить еще раз.

Анализ пробы на мышьяка

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

Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по разделу «Подготовка пробы» методики количественного химического анализа, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС мышьяка в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм^3).

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

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

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

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

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

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

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

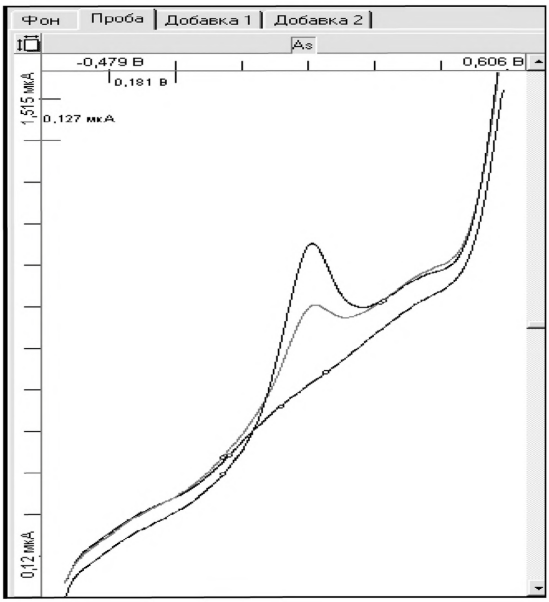


Рисунок 3. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА В ПРОБАХ КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, КОМБИКОРМОВ, ПРЕМИКСОВ, БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫХ ДОБАВОК МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ N 08-47/065

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

1. Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0.95

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Характеристика погрешности, δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma(\delta)$,%	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ_c,%
МЫШЬЯК от 0.007 до 7.0 вкл.	36	17	15

2. Значения нормативов оперативного контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности(сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0.95

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (для двух результатов измерений, m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, % (для двух результатов параллельных определений, n=2)
МЫШЬЯК от 0.007 до 7.0 вкл.	47	33

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

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, К, % (Р=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, К, % (Р=0.90)
МЫШЬЯК от 0.007 до 7.0 вкл.	36	30

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

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

- при проведении внутрилабораторного контроля (Р = 0.90)

$$К_д = 0.84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/кг};$$

- при проведении внешнего контроля (Р = 0.95)

$$К_д = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/кг}.$$

где Δ_x ($\Delta_{x'}$)- характеристика погрешности, соответствующая содержанию определяемого элемента в исходной рабочей пробе (рабочей пробе с добавкой);
$\Delta_x = 0.01 * \delta_x * X$ (X - содержание определяемого элемента в пробе);
$\Delta_{x'} = 0.01 * \delta_{x'} * X'$ (X '- содержание определяемого элемента в пробе с добавкой).

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ	УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора УНИИМ	Директор ВНПФ"ЮМХ"	Проректор по НР ТПУ
Н.И.Е.Добровинский	Г.Б.Слепченко	В.Я.Ушаков
"___" _____ 1996 г.	"___" _____ 1996 г.	"___" _____ 1996г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – с.н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета; сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Пикула Н.П. - доцент кафедры физической и коллоидной химии ТПУ, к.х.н., эксперт-аудитор Системы аккредитации аналитических лабораторий (центров);

Слепченко Г.Б. – I.х.н., с.н.с., зав. НИЛ микропримесей ТПУ.

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

microlab@tpu.ru, ***http://www.microlab.tpu.ru/***

gost.e-ecolog.ru