Методика зарегистрирована в
Федеральном реестре методик выполнения измерений,
применяемых в сферах распространения
государственного метрологического контроля и надзора
(регистр. код ФР.1.31.2001.00237)

МУ 08-47/077

(по реестру аккредитованной метрологической службы
Томского политехнического университета)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ (ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ). МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

Томск

gost.e-ecolog.ru

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ООО «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

№ 08-47/077 А

(взамен № 08-47/077)

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка и железа методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/077 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета) с Изменением №1

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ (ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ). МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

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,%
Железо	От 0,9 до 70,0 включ.	14	18	37
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	17	21	42

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*
Железо	От 0,9 до 70,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{X}$	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{X}$	$0{,}59 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 6 октября **2004 г**

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
« 6 » октября 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
“ ____ ” _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»,
Руководитель органа ГМС

_____ М.М.Чухланцева
“ ____ ” _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
“ ____ ” _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
“ 6 ” октября 2004 г.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ООО «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
“ ___ ” _____2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
“ 6 ” октября 2004 г.

Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2001.00237

МУ 08-47/077

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ (ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ). МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
« 6 » октября 2004 г

Томск - 2004

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб жировых продуктов (масла растительные и продукты их переработки - маргарин, майонез; масла животные - сливочные масла, жиры) и устанавливает порядок определения массовой концентрации мышьяка и железа методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Диапазон содержаний мышьяка составляет от 0,04 до 1,0 мг/кг; железа от 0,9 до 70,0 мг/кг. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшение навески пробы (до 5 раз). Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается взятие большей навески анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления (до 5 раз).

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

2.1 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка и железа в пробах жировых продуктов и продуктов их переработки методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1А.

Таблица 1 А - 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,%
Железо	От 0,9 до 70,0 включ.	14	18	37
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	17	21	42

2.2 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.

(Измененная редакция, Изм. №1)
Таблица 1 (Исключена, Изм.№1)
Таблица 1 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений с линейной разверткой потенциала в нормальном постояннотоковом режиме для мышьяка и в дифференциальном режиме (1-я производная) для железа в одном растворе пробы после ее предварительной подготовки по схеме 1.

Электроактивными формами являются мышьяк и железо в степени окисления (+3); мышьяк концентрируется на электроде в форме мышьяк (0), железо перезаряжается из железа (3+) в железо (2+). Аналитические сигналы получают в результате электрохимических реакций:

$$As(0) \rightarrow As(III) \quad \text{и} \quad Fe(2+) \rightarrow Fe(3+).$$

Растворение навески и окисление всех форм мышьяка до мышьяка (5+) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и перекиси водорода в присутствии солей магния. После упаривания раствора осадок помещают в муфельную печь и прокаливают для сжигания органических веществ. 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 мышьяк (3+) и железо (3+), растворяют в растворе фонового электролита - раствор трилона Б (pH = 3,5 - 4,5).

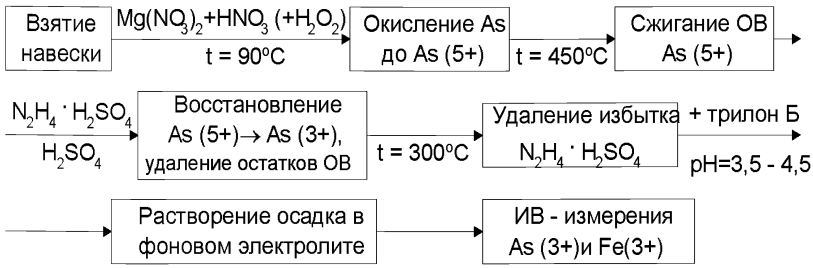


Схема 1. Основные этапы анализа проб жировых продуктов на содержание мышьяка и железа

Из полученного раствора мышьяк (3+) накапливается в виде мышьяк (0) на золотографитовом электроде в течение заданного времени электролиза за 30 - 60 с при потенциале минус 1,0 В, а железо (3+) переходит на электроде в железо (2+). В процессе электрорастворения при линейном изменении потенциала в положительную сторону мышьяк (0) с поверхности электрода переходит в мышьяк (3+), а железо в режиме производной окисляется Fe(2+)—>Fe(3+).

Потенциал анодного пика железа находится в интервале от минус 0,15 В до минус 0,20 В, а сигнал мышьяка в интервале от 0,05 В до 0,10 В относительно хлорсеребряного электрода при pH 3,5 - 4,5. Массовые концентрации мышьяка и железа в пробе определяются методом добавок аттестованных смесей (АС) мышьяка и железа.

(Измененная редакция, Изм. №1).

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019-79.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.2 Соли мышьяка ядовиты, поэтому хранить их следует в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении растворов. С легколетучими соединениями мышьяка работать только в вытяжном шкафу.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Анализ по данной методике может проводить химик-аналитик, владеющий техникой ИВ метода анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб продовольственного сырья и пищевых продуктов на анализ проводят в соответствии с ГОСТ, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов продовольственного сырья и пищевых продуктов.

Например, по ГОСТ 976-81 - проб маргарина, жира и продуктов переработки; по ГОСТ 5471-83 - проб растительных масел; по ГОСТ 30004.2-93 - проб майонезов и др.

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные пробы.

(Измененная редакция, Изм. №1)

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 Полярограф (РА-2, ПУ-1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 по ТУ 25-04-1696-75;

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА по ТУ 4215-001-20694097 (см. приложение А).

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

Электролитическая ячейка, или датчик, входящая в состав комплекса содержит:

Электроды:

- индикаторный электрод - золотографитовый на основе графитового;
- электрод сравнения - хлорсеребряный в 1 моль/дм^3 хлориде калия 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.

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

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

7.1.4 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

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 14919-83 или других марок.

7.1.8 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736-91;

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

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

7.1.9 Щипцы тигельные по ТУ 64-1.973-76.

7.1.10 Линейка мерительная по ГОСТ 17435-72.

7.2 Посуда

7.1.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.

7.1.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74: 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 $см^3$; колпачки к дозаторам на 0,01 -1,00 $см^3$.

7.1.3 Кварцевые стаканчики объемом 20 - 25 $см^3$.

7.1.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400-75.

7.1.5 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

---

* Необходимо для анализаторов, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока и не реализуется вращение электрода.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка (III) с погрешностью не более 1 % отн. при Р=0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,01 г/дм^3. Например, ГСО 3397-86; ГСО 7143-95 – растворы мышьяка (3+) с концентрацией 0,100 мг/см^3.

7.3.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов железа (III) с погрешностью не более 1 % отн. при Р =0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 1,0 г/дм^3. Например, ГСО 5219-93П - раствор железа с концентрацией 0,10 мг/см^3; ГСО 6068-93 П - раствор железа с концентрацией 1,0 мг/см^3; ГСО 6069-93 П - раствор железа с концентрацией 10,0 мг/см^3.

7.3.3 Оксид мышьяка (III) по ГОСТ 1973-77.

7.3.4 Железо треххлористое, 6-водное, $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, по ГОСТ 4147-74, х.ч.

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

7.3.6 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125-84 осч или по ГОСТ 4461-77хч.

7.3.7 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262-78 осч или по ГОСТ 4204-77 хч.

7.3.8 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261-77 осч или по ГОСТ 3118-77 хч.

7.3.9 Пероксид водорода по ГОСТ 10929-77 х.ч.

7.3.10 Вода бидистиллированная по ТУ-6-09-2502-77 или дистиллированная по ГОСТ 6709-72, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и перманганата калия (3 см^3 3%-ного раствора на 1 дм^3 дистиллированной воды).

7.3.11 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.

7.3.12 Калий хлористый по ТУ 6-09-3678-74 осч.

7.3.13 Магния оксид по ГОСТ 4526-75 чда (или магния нитрат по ГОСТ 11088-75 ч).

7.3.14 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841-74 ч или по ГОСТ 5841-74 чда.

7.3.15 Азот газообразный по ГОСТ 9293-74 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%.

7.3.16 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч.

7.3.17 Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ТУ 6-09-2540-72 или ГОСТ 10652-73 х.ч.

7.3.18 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228-77 ч.д.а.

7.3.19 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156-76 (сода пищевая).

7.3.20 Бумага индикаторная универсальная.
7.3.21 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.
7.3.22 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемым веществам.

7.1.1 (Измененная редакция, Изм. №1).
7.1.2 (Исключен, Изм. №1)

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

8.1 При выполнении анализов должны соблюдаться следующие внешние условия:

- 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 полярографа или вольтамперометрических анализаторов (СТА и других), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1 Для определения ***мышьяка*** устанавливают следующий режим работы приборов:

- поляризующее напряжение для электронакопления мышьяка : -1,0 В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой : - 0,60 В;
- конечное напряжение развертки : +0,60 В
- скорость линейного изменения потенциала 80 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-8}$.....$1 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 30...300 с (в зависимости от содержания элемента в пробе).

9.1.2. Для определения ***железа*** устанавливают дифференциальный режим работы (режим первой производной).

- поляризующее напряжение для электронакопления железа : -1,0 В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой : - 0,60 В;
- конечное напряжение развертки : +0,60 В
- скорость линейного изменения потенциала 80-90 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-8}$ .... $1 \cdot 10^{-6}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода);
- время электролиза 30 с.

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 500 °С - 600 °С в течение 5 – 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтром с сухой пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой, кипятят с разбавленной соляной кислотой и промывают еще раз водой.

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 поверхность графитового или стеклоуглеродного электрода, предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором 0,1 моль/дм^3 серной кислоты (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 электроды бидистиллированной водой и сразу проводят накопление золотой пленки из раствора золота. Для этого 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. Промывают электроды бидистиллированной водой. На торце должна быть видна желтая пленка или красноватая пленка золота.

9.3.1.3 ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и обрабатывают раствором серной кислоты концентрации 0,1 $моль/дм^3$, как указано в 9.3.1.1.

9.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения) при первом приготовлении заполняют раствором хлористого калия концентрации 1,0 $моль/дм^3$ и поляризуют в течение одного - двух часов (например, в процессе проверки чистоты фона, стаканчиков и др.). При протекании тока на поверхности серебра образуется осадок хлорида серебра и устанавливается потенциал, близкий к постоянному (равновесному) значению. После работы электроды ополаскивают бидистиллированной водой и хранят в растворе хлористого калия концентрации 1,0 $моль/дм^3$.

9.4 Приготовление растворов

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

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

Приготовление раствора мышьяка (3+) с концентрацией 100 $мг/дм^3$ из оксида мышьяка As_2O_3 (согласно ГОСТ 4212-76):

На аналитических весах берут навеску (0,1320 ± 0,0002) г оксида мышьяка, растворяют в 15 $см^3$ раствора натрия гидроокиси концентрации 2,0 $моль/дм^3$, нейтрализуют раствором соляной кислоты концентрации 2,0 $моль/дм^3$ и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1,0 $дм^3$.

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

Таблица 2а - Приготовление аттестованных смесей мышьяка

Исходный раствор для приготовления АС *As*, мг/дм^3	Отбираемый объем, для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код раствора
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-2
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-3

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней.

9.4.3 Основным раствором является ГСО состава растворов ионов железа с аттестованным значением концентрации 1000 мг/дм^3.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

Приготовление раствора железа (3+) с концентрацией 1000,0 мг/дм^3 из хлорида железа

Навеску хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) массой 4,8300 г помещают в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды с добавлением 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и при перемешивании разбавляют бидистиллированной водой до метки. Содержание железа (3+) в растворе устанавливают гравиметрическими или титриметрическими методами.

9.4.4 Аттестованные смеси АС-1 и АС-2 с содержанием 500 и 100 мг/дм^3 готовят соответствующим разбавлением растворов в мерных колбах, вместимостью 25 см^3 бидистиллированной водой с добавлением 0,2 см^3 концентрированной соляной кислоты согласно таблице 2б.

Таблица 2б - Приготовление аттестованных смесей железа

Исходный раствор для приготовления АС *Fe*, мг/дм^3	Отбираемый объем, для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код раствора
1000,0	12,50	25,0	500,0	АС-1
1000,0	2,50	25,0	100,0	АС-2
100,0	12,5	25,0	50,0	АС-3

Раствор АС-1 устойчив в течение 60 дней, а АС-2, АС-3 - 30 дней.

9.4.5 Рабочий раствор хлорида золота для приготовления ЗГЭ хранят в бюксах с притертыми крышками для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

9.4.6 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ приготовляют путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Например, в колбу объемом 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вводят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

Навеску (8,0 ± 0,01) г натрия гидроокиси помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 16,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.9 Рабочий раствор нитрата магния ($Mg(NO_3)_2$) концентрации 0,2 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов:

1) Навеску нитрата магния (2,96 ± 0,01) г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды с добавлением 1 - 2 капель конц. азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой;

2) Навеску оксида магния (*MgO*) (0,80 ± 0,01) г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и, после растворения, доводят объем до метки бидистилли-

рованной водой.

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

1) Фиксанал 0,1 Моль-эквивалент массой 18,6 г разводят бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3;

2) Навеску 9,3 г трилона Б помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в теплой бидистиллированной воде, охлаждают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

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

9.4.12 Азотную кислоту рекомендуется перегонять.

Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм^3.

9.5 Подготовка проб

Для анализа берут две параллельных пробы.

9.5.1 Величина навески анализируемой пробы жировых продуктов зависит от содержания мышьяка и железа и составляет от 1,0 до 2,0 г. Навеску берут с точностью до 0,001 г.

Пробоподготовку жировых продуктов проводят одним из двух способов:

1) **для жидких и твердых продуктов** - способ 1 (растительные масла, майонезы, сливочные масла и маргарины);
2) **для твердых продуктов** - способ 2 (сливочные масла, маргарины).

Способ 1 (для жировых продуктов жидких и твердых)

Пробу анализируемого продукта навеской 1,0 - 2,0 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,001 г помещают в чистые кварцевые стаканчики объемом по 20 -25 см^3, подготовленные по 10.1, добавляют 1,5 - 3,0 см^3 раствора нитрата магния ($Mg(NO_3)_2$) концентрации 0,2 моль/дм^3 и (4,0 ± 0,5) см^3 концентрированной азотной кислоты. Стаканчики с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 °С – 90 °С. Выдерживают до полного растворения пробы.

После растворения пробу упаривают при температуре 120 °С -

125°С до влажных солей.

Повторно дважды обрабатывают пробу меньшим объемом азотной кислоты с добавлением 0,5 $см^3$ пероксида водорода. Эту операцию повторяют еще 2 – 3 раза. Последний раз пробу упаривают до сухого остатка.

Стаканы с остатком помещают в муфельную печь, разогретую до (450 ± 5) °С или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при закрытой крышке, и прокалить в течение 20 мин.

Если после прокаливания в осадке будут присутствовать несгоревшие частицы (иногда стаканчик черный), осадок снова обрабатывают смесью концентрированной азотной кислоты и перекисью водорода, как указано выше и снова прокаливают в муфельной печи или комплексе пробоподготовки. Эту процедуру проводят несколько раз до получения белого осадка.

К слегка охлажденному белому осадку добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды (омывая стенки стаканов) и несколько кристаллов сернокислого гидразина (около 0,01 г).

Стаканчики помещают вновь на плитку или комплекс «Темос-Экспресс» и при температуре более 300 °С проводят восстановление мышьяка (5+). Для полного удаления серной кислоты и разложения избытка гидразина содержимое стаканчиков упаривают досуха (до полного прекращения выделения паров SO_3 со стенок стаканчика).

Стаканчики охлаждают, добавляют 2,0 - 4,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 мг/$дм^3$ и 8,0 - 6,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Проба готова к измерению.

Способ 2 (для твердых жировых продуктов)

Навеску пробы твердых жировых продуктов (1 – 2 г) помещают в чистые стаканчики, подготовленные по 10.1, добавляют 3,0 - 4,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода, и 1,5 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$ и осторожно нагревают на плитке или в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 40 °С - 50 °С до полного растворения жира (15 – 30 мин). Раствор перемешивают, затем помещают стаканчики в холодное место для застывания жира. Твердую пленку жира прокалывают стеклянной палочкой и переводят раствор количественно в чистый кварцевый стаканчик.

Стаканчики с экстрактом помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 120 °С -125 °С и упаривают до влажных солей. Добавляют в стаканчики по 1,0 $см^3$ азотной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода и упаривают досуха. Помещают стаканчики в муфельную печь или комплекс (с закрытой крышкой) с температурой 450 °С на 20 мин. Если после первого прокаливания в осадке при-

сутствуют несгоревшие частицы, осадок снова обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода, как указано выше и снова прокаливают в муфельной печи до получения белого осадка.

К охлажденному осадку добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ серной кислоты (омывая стенки стакана), и несколько кристаллов сернокислого гидразина.

Проводят восстановление мышьяка и «отдымляют» серную кислоту, как указано в способе 1. Растворяют сожженную пробу в фоновом электролите, как в способе 1 и доводят водой до фиксированного объема минерализата.

9.5.2 Подготовку "холостой" пробы проводят аналогично (9.5.1), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9.3.1.2, 9.3.2, 9.5 (Измененная редакция, Изм. №1).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений проб жировых продуктов для определения массовой концентрации мышьяка и железа методом ИВ выполняют следующие операции **на примере серийных полярографов** (ПУ-1 и др.).

10.1 Проверка стаканчиков, фонового электролита 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 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 10 $см^3$. Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную $4 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

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

10.1.4 Проводят процесс электронакопления раствора фонового электролита при потенциале минус 1,0 В в течение 60 - 300 с при перемешивании раствора инертным газом или другим способом. Отключают перемешивание и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов

* Необходимо для анализаторов, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока и не реализуется вращение электрода.

от минус 0,60 В до 0,60 В.

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

10.1.6 Операции по 10.1.4...10.1.5 повторяют два - три раза.

10.1.7 При отсутствии пиков в области потенциала окисления мышьяка 0,05 В раствор и электроды считают чистыми.

10.1.8 Переводят прибор в дифференциальный режим (режим 1-ой производной) и повторяют те же операции по 10.1.4, 10.1.5 два-три раза.

10.1.9 При наличии на производной вольтамперограмме пиков в области потенциалов железа (минус 0,150 В) раствор выливают и стаканчик промывают (по 9.2). При отсутствии пиков стаканчики и используемые растворы считают чистыми.

10.1.10 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка и железа

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

10.1.10.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10 $см^3$ вносят 0,02 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой N1- образец для контроля с концентрацией 0,02 $мг/дм^3$.

Проводят измерения по 10.1.2.... 10.1.7, сократив время накопления до 120 – 180 с.

10.1.10.2 Измеряют высоту анодного пика мышьяка от вершины пика до линии оста точного тока с помощью мерительной линейки.

Берут среднее значение из измерений (I_1).

10.1.10.3 В раствор вносят повторно такую же добавку аттестованного раствора мышьяка (0,02 $см^3$ концентрации 10 $мг/дм^3$). Выполняют анализ полученной контрольной пробы N 2 в тех же условиях. Измеряют пик мышьяка (I_2) при той же чувствительности прибора.

10.1.10.4 Высота аналитического сигнала мышьяка в контрольной пробе N 2 должна увеличиться в 2 раза по сравнению с контрольной пробой N 1.

Рассчитывают концентрацию мышьяка в контрольной пробе N1 (по 11.2.1).

Если полученное значение концентрации мышьяка отличается от введенной добавки, в данном случае - 0,02 $мг/дм^3$ (если расхождение > 20 %), то ЗГЭ считают непригодным для работы.

В этом случае опыты по 10.1.10.1... 10.1.10.4 повторяют с новым стаканчиком, новым чистым раствором фонового электролита и обновленным ЗГЭ (наращивают новую пленку золота на ГЭ по 9.3.1.1,9.3.1.2).

10.1.10.5 Аналогично делают проверку с контрольным раствором железа (только в дифференциальном режиме (1-й производной). Для этого в тот же стаканчик вносят 0,05 $см^3$ аттестованного раствора железа с концентрацией 100 $мг/дм^3$ и оценивают вне сенное количество такой же добавкой АС железа.

10.2 Измерение концентрации мышьяка и железа в анализируемой пробе

10.2.1 В стаканчик с раствором фонового электролита, проверенным на чистоту по 10.1, вносят анализируемую пробу (по 9.5.1) или ее аликвоту (2 - 3 $см^3$).

10.2.2 Повторяют последовательность операций по 10.1.2.. .10.1.6.

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

10.2.4 Измеряют мерительной линейкой высоту пика мышьяка.

10.2.5 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 следует вносить в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы.

10.2.6 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС мышьяка по 10.1.4 - 10.1.5 три раза (т.е. в тех же условиях, что и для анализируемой пробы).

10.2.7 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС.

10.2.8 Переводят работу прибора в режим 1-й производной и аналогично проводят измерение концентрации железа в той же пробе, сократив время накопления до 10 - 30 с, т.е. повторяют последовательность операций по 10.1.4...10.1.6 и по 10.2.3...10.2.7 только для железа.

10.2.9 Выливают содержимое стаканчика.

10.2.10 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.2.11 Операции по 10.2.1 ... 10.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для 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 3.

Т а б л и ц а 3 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность; время накопления; объем пробы)	Определяемый элемент	Высота пика элемента в пробе, мм, или ток, А	Добавка АС (Vд, $см^3$, Сдоб., $мг/дм^3$)	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

10.1.8, 10.1.10.1, 10.1.10.4 (Изложить в новой редакции, Изм. №1).

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, расчет массовых концентраций элементов 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 определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}}, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1 - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

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

$V_д$ - объем добавки АС элемента, $см^3$;

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

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

m - навеска (г) пробы, взятой для анализа;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3;

$V_{мин}$ - объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3.

Если для анализа берется вся проба, то $V_{мин} / V_{ал}$ равно 1.

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 4А.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r**
Железо	От 0,9 до 70,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{X}$	$0{,}50 \cdot \overline{X}$
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{X}$	$0{,}61 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

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 4 А.

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» или разделу Б.2 приложения Б настоящего документа на методику.

11.2.3 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.

11.3 Оформление результатов измерений

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

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

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

или

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Измененная редакция, Изм.№1)
12 (Исключен, Изм. №1)
Таблицы 4, 5, 6, 7 (Исключены, Изм. №1)
Таблица 4 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» или по приложению Б 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 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» или по МИ 2335-2003 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

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 5А, 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 5А.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Железо	От 0,9 до 70,0 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мышьяк	От 0,04 до 1,0 включ.	$0{,}59 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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.

13, 14 (Введен дополнительно, Изм. №1)
Таблица 5А (Введена дополнительно, Изм. №1)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА

А.1 Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

А.2 Приготовление индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

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

А.2.1 Устанавливают электроды:

- графитовый (катод) – в гнездо РЭ,
- хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

трубочки для подачи газа.

А.2.2 Из команды «ВЫБОР» загружают «файл H_2SO_4» (обработка в серной кислоте электродов для последующего нанесения золотой пленки) (см. «Руководство пользователя» команда «ВЫБОР»).

А.2.3 ТРАССА H_2SO_4

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
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0
3. Обработка электрода	60 с Цикл мс 1: -1,000 200 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	Заполнение - 0 Потенциал-0,0
4. Очистка электрода	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Iрез = 11 - 12 График разв.
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

А.2.4 Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла поляризации электродов (см. «Руководство пользователя» Команда «ФОН»). После этого выбирают команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

А.2.5 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды бидистиллированной 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.

А.2.6 Из команды «ВЫБОР» загружают «Файл Au» (нанесение золотой пленки) (см. «Руководство пользователя» Команда «ВЫБОР») .

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
1. Подготовка раствора	60 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0
2. Обработка раствора	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0
3. Обработка электрода	0 Цикл мс 1: -1,000 0 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	Заполнение - 0 Потенциал-0,0
4. Очистка электрода	0 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	I рез = 11 - 12 График разв.
5. Накопление	300 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	0	Отключено			
7. Развертка	Скорость 80 мВ/с	0	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]						

А.2.7 Запускают команду «ФОН» и проводят накопление золотой пленки на поверхности графитового электрода.

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

Ополаскивают электроды дистиллированной 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 дистиллированной 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.

А.3 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

После ***приготовления нового*** золотографитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки рекомендуется проверить работу золотографитового электрода по контрольным пробам.

Для этого проводят следующие операции:

Из команды “ВЫБОР” выбирают файл “As”

Трасса As

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 - Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0
2. Обработка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0
3. Обработка электрода	0 с Цикл мс 1 : -1,000 0 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	Заполнение - 0 Потенциал-0,0
4. Очистка электрода	20 с	0,600	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Iрез = 11 - 12 График разв.
5. Накопление	60 с	-1,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
6. Успокоение	5 с	-0,600	Отключено			
7. Развертка	Скорость 80 мВ/с	+0,600	Отключено			

Число циклов – 5 Множитель - 1· 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		

А.3.1 Стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (1 - 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ + 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду "ФОН" (см. "Руководство пользователя" команда «ФОН»). 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 0,2 мг/$дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

А.3.2 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» (см. «Руководство пользователя» Команда «ДОБАВКА»).

А.3.3 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10 мг/$дм^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

А.3.4 Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Например:

Масса навески	1.00 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
As	0,02	10,0

А.3.5 После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрите «СОДЕРЖАНИЕ».

А.3.6 Если расхождение между результатами в ячейках составляет <20%, золото-графитовый электрод считается пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

А.4 Анализ пробы на содержание мышьяка

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

А.4.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят пробы, подготовленные для измерения по 9.5.1. методики.

А.4.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» Команда «ПРОБА»). После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. 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.

А.4.3 После измерения по пробе сигнала мышьяка выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

Масса навески	1.00 [г]	
Объем пробы	0,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
As	0,02	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 мышьяка завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «СОДЕРЖАНИЕ» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

А.5 Анализ пробы на содержание железа

Из команды “ВЫБОР” выбирают файл “Fe”

Трасса Fe

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 - Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Постоянно-токовая
Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 10
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал - 0,0
Iрез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1 : -1,000
0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>30 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>5 с</td><td>-0,600</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,600</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Вкл.
Инверсия - Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Fe
Потенциал -0,150
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Примечание:

При создании трассы Fe время накопления должно быть 30 с и обязательно включена «Производная».

После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности, аналогично определению пробы на содержание мышьяка по разделу 4 Приложения А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

Б.1 Общие положения

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

Б.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 «ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке»);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

Б.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.

Б.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (Б.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (Б.2)$$

Б.2.3 Если условие (Б.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.

Б.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

Б.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по Б.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 $\overline{X_2}$.

Б.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

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

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

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

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

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

При невыполнении условия (Б.5) измерения повторяют.

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

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

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

Б.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4 А.

$\overline{X}$ - 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.

Б.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 11.3.2 настоящего документа.

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

$$Кк \leq Кд . \qquad (Б.8)$$

При невыполнении условия (Б.8) эксперимент повторяют.

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

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

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

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_{П} = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad \text{(Б.10)}$$

Б.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К. \qquad \text{(Б.11)}$$

При невыполнении условия (Б.11) эксперимент повторяют.

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

Б (Введено дополнительно, Изм.№1)

ИНСТРУКЦИЯ №1

выполнение измерений массовых концентраций мышьяка и железа в растворе подготовленной пробы с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

Определение массовых концентраций ***мышьяка и железа*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3 с ***применением инертного газа.***

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

Электроды:

- индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электохимически 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;

Трубочки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

1 Подготовка золотографитового электрода (ЗГЭ), проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

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) 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 «Создание новой методики»).

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

Трасса

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

Развертка

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

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль

	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ
1		0,000	0,000
2		0,000	0,000

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

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

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

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

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел «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**	**- 0,500**		-	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 кислоте, как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Мышьяк

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

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

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

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение мышьяка и железа в БАД**]						
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	**0,3** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**50** %			
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**17 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				

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

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

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 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 $см^3$.

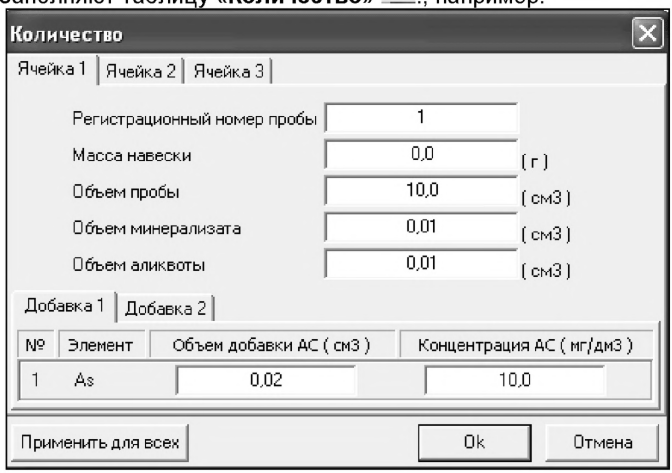
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

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.

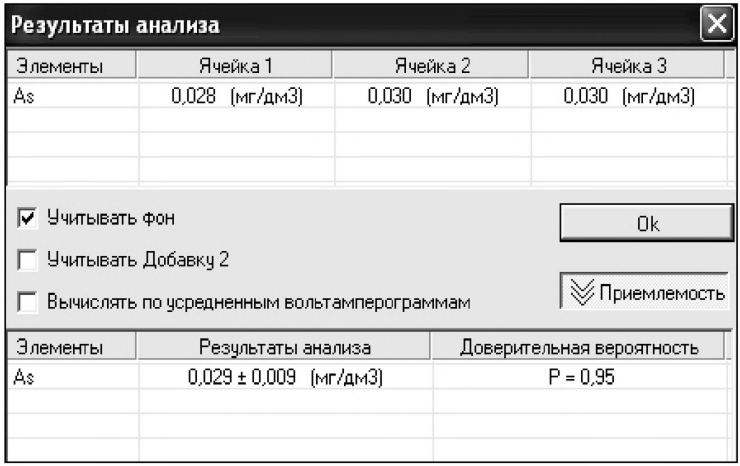
Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе.

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%, золотографитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. В противном случае подготовку и проверку золотографитовых электродов следует повторить еще раз.

Анализ пробы на содержание 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.

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента.

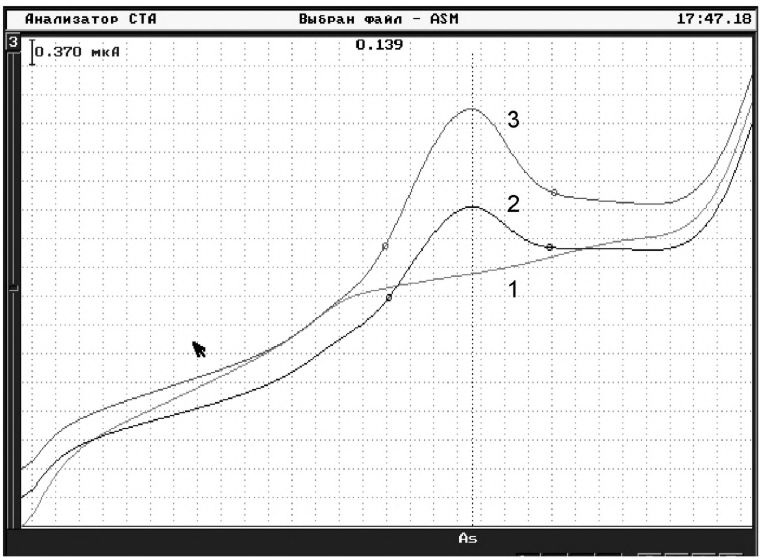
В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем аликвоты и минерализата, объем добавки АС и её концентрацию.

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).



Вольтамперограмма определения мышьяка в фоновом электролите(1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) АС мышьяка

Железо

После определения массовой концентрации мышьяка приступают к измерению массовой концентрации железа (из того же раствора).

Для этого в окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку  **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «Fe БАД»** или создают новую методику.

Примечание. в **ТРАССЕ время накопления 30 с,** в **РЕЖИМе** включают [Y] **режим первой производной.**

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение железа**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	**30**	**+ 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**	**30**	**- 1,000**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**- 0,600**				
Y	**Развертка**	**80 мВ/с**	**+ 0,600**				

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
			Y	**Первая производная**
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	**Сплайн**

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС железа в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора железа концентрации 100,0 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.

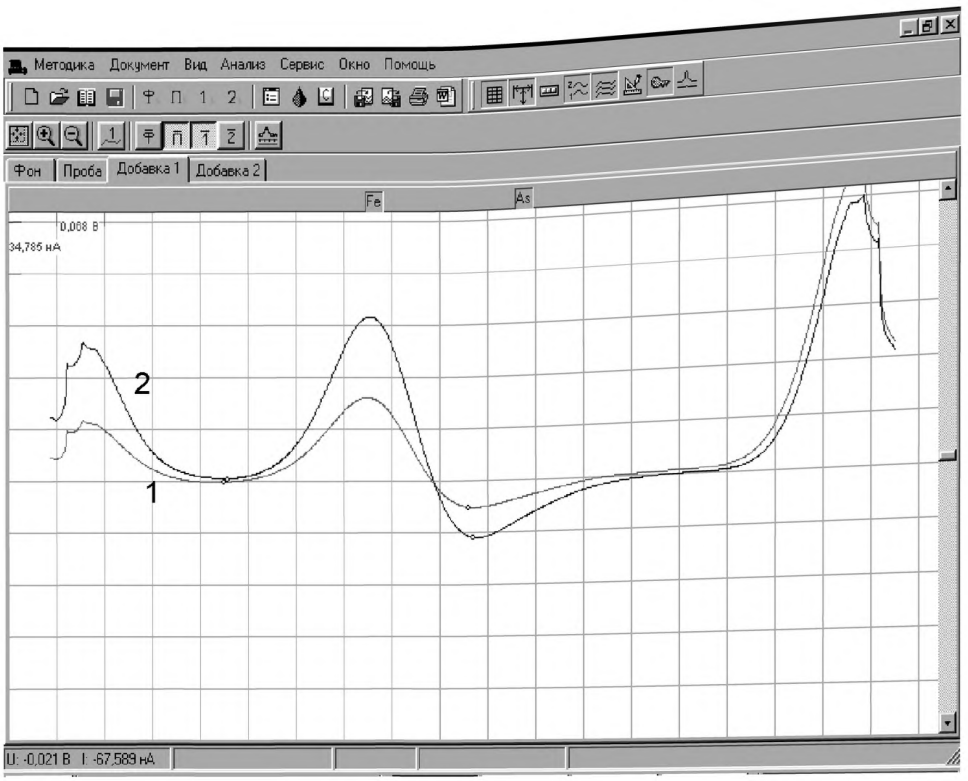
Вычисление массовой концентрации определяемого элемента (железа). В таблице «**Количество**»  . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем аликвоты и минерализата; объем добавки и её концентрацию.

Нажимают кнопку  **Окно просмотра результатов анализа** 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).



Вольтамперограммы (первая производная) при регистрации аналитических сигналов (первая производная) определения железа в пробе (1) и в пробе с добавкой АС железа (2)

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНПФ "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА
НИЛ МИКРОПРИМЕСЕЙ И ТЦСМ
(свидетельство об Аккредитации № 01.00017 от 25.12.95)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 08-47/077

Методика выполнения измерений массовых концентрации мышьяка и железа методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ВНПФ "ЮМХ" и регламентированная в документе

"КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ (ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ). МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ"

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ, метрологической оценке характеристик погрешностей, экспериментальной проверке назначенных нормативов оперативного контроля.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ 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, %
ЖЕЛЕЗО от 0,9 до 70,0 вкл.	37	18	10
МЫШЬЯК от 0,04 до 1,0 вкл.	42	21	8

2. Значение 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)
ЖЕЛЕЗО от 0,9 до 70,0 вкл.	50	39
МЫШЬЯК от 0,04 до 1,0 вкл.	58	47

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

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, К, % (P=0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, К', % (P=0,90)
ЖЕЛЕЗО от 0,9 до 70,0 вкл.	37	31
МЫШЬЯК от 0,04 до 1,0 вкл.	42	35

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 - C) во всем диапазоне измеряемых содержаний определяемого элемента рассчитывают по формулам :

- при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90):

$$K' = 0{,}84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2} \quad \text{, мг/кг}$$

- при проведении внешнего контроля (P=0,95):

$$K' = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2} \quad \text{, мг/кг}$$

где

Δx ($\Delta x'$) - 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)

Метролог аккредитованной
метрологической службы

_____ Н.П.Пикула
"4" июля 1997 г.

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ	УТВЕРЖДАЮ
Зам.директора УНИИМ	Директор ВНПФ "ЮМХ"	Проректор по НР ТПУ
_____ И.Е.Добровинский	_____ Г.Б.Слепченко	_____ В.Н.Чулаков
"07" 1997г.	"6" 1997г.	"_____" 1997г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Захарова Э.А.- к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Земан Л.П. - инж. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ ;

Пикула Н.П. - гл. метролог научно-исследовательской микропримесей ТПУ, к.х.н., эксперт-аудитор Системы аккредитации лабораторий (центров).

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

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

gost.e-ecolog.ru