Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

(регистр. код ФР.1.31.2004.01116)

МУ 08-47/158

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Овощи, фрукты и продукты их переработки.

Инверсионно-вольтамперометрические методы определения массовых концентраций мышьяка и ртути

Томск 2006

gost.e-ecolog.ru

Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
(регистр. код ФР.1.31.2004.01116)

МУ 08-47/158

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Овощи, фрукты и продукты их переработки.

Инверсионно-вольтамперометрические методы определения массовых концентраций мышьяка и ртути

Томск 2006

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

№ 08-47/158

(взамен 08-47/097)

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка и ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/158 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ОВОЩИ, ФРУКТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И РТУТИ

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 0,04 до 0,9 включ.	11	14	44
Ртуть	От 0,01 до 0,1 включ.	10	17	38

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 0,04 до 0,9 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Ртуть	От 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 марта 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"9" марта 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

"___" _____ 2004 г.

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

_____ М.М.Чухланцева

"15" _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"11" 05 _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Ф.Слепченко

"9" марта 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

"__" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО "ВНПФ "ЮМХ"

Г.Б.Слепченко

"9" марта 2004 г.

МУ 08-47/158

(по реестру метрологической службы)

ОВОЩИ, ФРУКТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА И РТУТИ

взамен МУ 08-47/097

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"9" февраля 2004 г.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/158) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентрации мышьяка и ртути при анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки и устанавливает порядок определения массовых концентрации мышьяка и ртути методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

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

Диапазон содержаний определяемых элементов: мышьяка - составляет от 0,04 до 0,9 мг/кг; ртути – от 0,01 до 0,1 мг/кг.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшение навески анализируемой пробы (до 5 раз). Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большей навески анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления (до 5 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 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 4228-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520-78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. 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 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магния нитрат. Технические условия

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

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

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 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 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 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

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

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

ГОСТ Р 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

Общая схема анализа проб методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) представлена на рисунке 1.

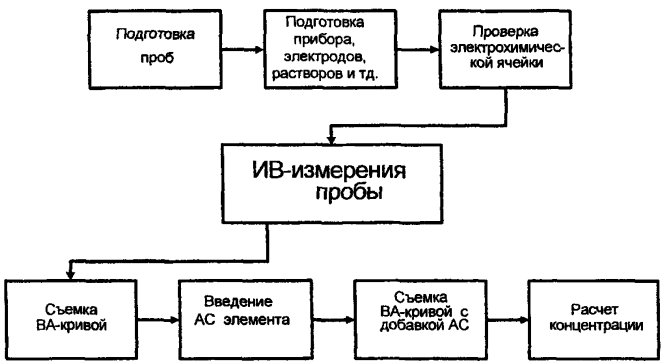


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал элемента пропорционален его концентрации.

Массовые концентрации каждого элемента в испытуемых растворах пробы определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

Методика анализа основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки (рисунок 2).

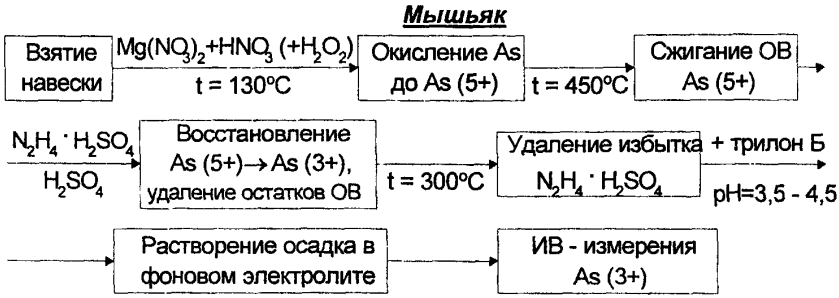


Рисунок 2. Основные этапы пробоподготовки при анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки на содержание мышьяка

Электроактивной формой для ИВ измерений является мышьяк в степени окисления As (3+); электронакопление проводится на электроде в форме As (0); аналитический сигнал на вольтамперной кривой получают в результате электрохимической реакции As(0) → As(3+). При этом присутствующие в пробе медь и железо, мешающие ИВ-измерению мышьяка, связываются в прочные комплексы.

Растворение навески и окисление при этом всех форм мышьяка до As (5+) проводят при нагревании с азотной кислотой или смесью азотной кислоты и пероксида водорода в присутствии солей магния. После упаривания полученного раствора стаканчик с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при 450 °С – 500 °С для сжигания органических веществ (ОВ). Неорганический осадок обрабатывают восстановителем (сернокислым гидразином) в концентрированной серной кислоте при нагревании, после чего избыток удаляют нагреванием при температуре 300 ^{0}С. Осадок, содержащий As (3+), растворяют в фоновом электролите, представляющем раствор трилона Б концентрации 0,02 – 0,1 моль/дм^3 при pH= 3,5 – 4,5.

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

Потенциал анодного пика As находится в интервале от плюс 0,01 В до плюс 0,05 В при значении pH 4.

Массовая концентрация мышьяка в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей (АС) мышьяка.

Ртуть

Предварительная подготовка проб овощей, фруктов и продуктов их переработки для определения массовой концентрации ртути основана на переводе всех форм ртути в двухвалентную ртуть при растворении пробы в азотной кислоте с добавлением пероксида водорода и разложении органической матрицы.

Процесс электроосаждения ртути из раствора подготовленной пробы на индикаторном золотографитовом электроде проходит при потенциале электролиза, равном 0,0 В относительно хлорсеребряного (ХСЭ), в течение заданного времени электролиза 2 – 15 мин. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала анодного пика на вольтамперограмме проводится при линейно-меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале при заданной чувствительности прибора. Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути на фоне азотной кислоты равен (0,60 ± 0,05) В.

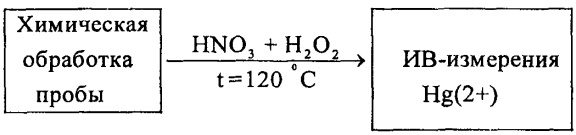


Рисунок 3. Основные этапы пробоподготовки при анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки на содержание ртути

Массовая концентрация ртути в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей ртути.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка и ртути в пробах овощей, фруктов и продуктов их переработки методом 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

Элемент	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 0,04 до 0,9 включ.	11	14	44
Ртуть	От 0,01 до 0,1 включ.	10	17	38

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.1.4 При работе с установками ультрафиолетового излучения использовать вытяжной шкаф и защитные очки.

5.2 Требования к квалификации операторов

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха	(25 ± 10)°С
Атмосферное давление	(97 ± 10) кПа
Относительная влажность	(65 ± 15) %
Частота переменного тока	(50 ± 5) Гц
Напряжение в сети	(220 ± 22) В

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

6.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

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

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером ***(Приложение Б и Инструкция).***

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

6.1.2 Ячейка электрохимическая, в состав которой входят:

- сменные стаканчики-электролизеры из кварцевого стекла вместимостью 15 - 20 $см^3$.

При использовании ***двухэлектродной ячейки***:

- электрод индикаторный - золотографитовый на основе графита;
- электрод сравнения - хлорсеребряный в 1,0 моль/$дм^3$ растворе хлорида натрия или калия с сопротивлением не более 3,0 кОм или по ГОСТ 17792;

При использовании ***трехэлектродной ячейки:***

- электрод индикаторный - золотографитовый на основе графита;
- электрод сравнения и электрод вспомогательный - хлорсеребряный в 1,0 моль/$дм^3$ растворе хлорида натрия или калия с сопротивлением не более 3,0 кОм или по ГОСТ 17792;

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

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

6.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50, ДП-1-200, ДП-1-1000 или другие с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл.

6.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода инертного газа к ячейке.

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

6.1.8 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 °С до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

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

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

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

6.1.10 Мешалка магнитная типа ММ (Польша) и стержень (мешалка), изготовленный из железной проволоки длиной 10 - 15 мм, толщиной 1 мм, герметично впаянный в термостойкую стеклянную или фторопластовую трубку.

6.1.11 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [3].

6.1.12 Щипцы тигельные ЩТ [4].

6.1.13 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

6.2 Посуда

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

6.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная с притертыми пробками 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 500,0 см^3 и 1000,0 см^3; цилиндры вместимостью 50,0; 10,0 см^3; *пробирки мерные вместимостью* 10,0; 15,0 см^3.

6.2.3 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20,0 - 30,0 см^3.

6.2.4 Стаканчики из промышленного кварцевого стекла марок КИ, КВ объемом 15,0 - 20,0 см^3.

6.2.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

6.2.6 Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.2.7 Крышки-дефлегматоры для стаканчиков из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 - 35 мм высотой 20 - 25 мм.

6.2.8 Сборник для слива растворов мышьяка и ртути.

6.3 Реактивы и материалы

6.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка (3+) и ртути (2+) с погрешностью не более 1% отн. при Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 г/дм^3.

Например, ГСО 7264-96 и ГСО 7143-95 - стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка (3+) концентрации мышьяка

0,100 г/дм^3; ГСО 7344-96 - с концентрацией мышьяка 1,0 мг/см^3 и др.; ГСО 7263-96 и ГСО 8004-95 - стандартный образец состава водных растворов ионов ртути (2+) с концентрацией ртути 1,0 мг/см^3; ГСО 3395-90 и ГСО 8006-93 - растворы ртути с концентрацией 0,10 мг/см^3 и др.

6.3.2 Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

6.3.3 Ртуть(II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520.

6.3.4 Стандартный образец состава раствора ионов золота. Например, ГСО 3398-90 - концентрации 0,10 мг/см^3 золота (3+) в соляной кислоте 1,5 моль/дм^3.

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

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

6.3.7 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос.ч. или ГОСТ 3118 х. ч.

6.3.8 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

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

6.3.10 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

6.3.11 Калий хлористый [6].

6.3.12 Натрий хлористый по ГОСТ 4333.

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

6.3.14 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 ч.д.а.

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

6.3.16 Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) [7] или ГОСТ 10652 х. ч.

6.3.17 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228.

6.3.18 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

6.3.19 Бумага индикаторная универсальная pH 1 - 14.

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

6.3.21 Бумага масштабно-координатная

6.3.22 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая [8] или шкурка шлифовальная тканевая алмазная [9].

Все реактивы должны быть квалификации ос. ч. или х ч. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому веществу. Реактивы по 6.3.2 и 6.3.3 применяются при отсутствии стандартных образцов.

Допускается использование другого оборудования с техническими характеристиками и средств измерений с метрологическими характеристиками, а также реактивов по качеству не ниже вышеуказанных.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗОВ

7.1 Отбор проб

Отбор проб овощей, фруктов и продуктов их переработки для определения массовых концентраций мышьяка и ртути проводят в соответствии с ГОСТ или другой конкретной нормативной документацией, регламентирующей отбор проб.

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные и одну холостую (контрольную пробу) или две параллельные и одну резервную пробы.

7.2 Подготовка приборов и электродов к работе

Подготовку и проверку работы полярографа или вольтамперометрического анализатора, самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Устанавливают режим работы приборов в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Параметры измерений сигналов мышьяка и ртути инверсионно-вольтамперометрическим методом

Параметры измерений	***мышьяк***	***ртуть***
Двух- или трех-электродная система измерений;	+	+
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;	+	+
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 1,0	0,00
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,60	0,00
- конечное напряжение развертки, В	0,60	0,85
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20 ... 50	40 ... 50
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы, А/мм	$1 \cdot 10^{-8}$...$1 \cdot 10^{-7}$ *)	$5 \cdot 10^{-9}$....$1 \cdot 10^{-8}$ *)
- время электролиза, с	60...300 *)	120...300 *)
*) – в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода		

7.3 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 - 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 500 °С - 600 °С в течение 5 - 10 мин.

После анализа на содержание ***мышьяка*** стаканчики протирают сухой питьевой содой с помощью фильтровальной бумаги, ополаскивают дистиллированной водой, чистой разбавленной (1:1) азотной кислотой и бидистиллированной водой. As (3+) не адсорбируется стенками стаканчиков.

После анализа на содержание ***ртути*** кварцевые стаканчики промывают питьевой содой, бидистиллированной водой и прокаливают. Hg (2+) при прокаливании улетает полностью, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (отсутствие мышьяка и ртути) перед каждым анализом.

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

7.4 Подготовка индикаторного золотографитового электрода

7.4.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ) для определения **мышьяка и ртути**

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

7.4.1.1 Для получения ЗГЭ (***для определения мышьяка***) 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 и электрод сравнения 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 плюс 1,2 В) поляризацию попеременно через 1 – 2 с в течение 60 с.

7.4.1.2 Для получения ЗГЭ (***для определения ртути*** - с тонкой пленкой золота, нанесенной в процессе измерения (*in situ*)) рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой по 7.4.1.1.

Затем электрод ополаскивают бидистиллированной водой и используют при измерении сигнала ртути. Тонкая золотая пленка получается путем электролиза ионов золота из раствора вместе с определяемыми ионами ртути в процессе измерения (*in situ*) (см. 10.2).

После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде.

7.4.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый электрод сравнения заполняют одно-молярным раствором хлорида калия или натрия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 12 ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия или натрия.

7.5 Приготовление растворов

Основные растворы и аттестованные смеси, используемые для оценки содержания элементов в пробе:

7.5.1 Основными растворами мышьяка и ртути являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов мышьяка и ртути с аттестованным значением концентрации 100,0 мг/дм^3.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

7.5.1.1 При отсутствии ГСО раствора мышьяка, а также при проведении серийных анализов проб возможно приготовление раствора As (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3 из оксида мышьяка As_2O_3 (согласно ГОСТ 4212). Для этого на аналитических весах берут навеску (0,1320 ± 0,0002) г оксида мышьяка, растворяют в 15,0 см^3 раствора гидроксида натрия 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.

7.5.1.2 Основной раствор, содержащий 100,0 мг/дм^3 ртути, готовят по одному из способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями ртути 1,0 мг/см^3 (1,0 г/дм^3)

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ртути, 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

б) Приготовление из соли ртути по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навеску (0,1708 ± 0,0002) г ртути (II) азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Таким образом, получен раствор с содержанием 1000,0 мг/дм^3 ионов ртути. Для приготовления основного раствора с содержанием 100,0 мг/дм^3 из этого раствора с помощью пипетки берут 5,0 см^3 раствора, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, вносят туда же 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основные растворы мышьяка и ртути устойчивы в течение 6 месяцев.

7.5.2 Аттестованные смеси растворов определяемых элементов готовят согласно [10]

Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0; 1,0 мг/дм^3 ***мышьяка*** и АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 с содержанием по 10,0; 1,0; 0,5; 0,25 мг/дм^3 ***ртути*** готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 и в мерных пробирках или цилиндрах вместимостью 10,0 см^3 бидистиллированной водой (для АС мышьяка) бидистиллированной водой с добавлением концентрированной азотной кислоты до концентрации 0,1 моль/дм^3 для предупреждения гидролиза (для АС ртути) согласно таблицы 3. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей мышьяка и ртути

Элемент	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 раствора (АС)
Мышьяк	100,0 100,0 10,0	2,50 1,25 2,50	25,0 25,0 25,0	10,00 5,00 1,00	АС-1 АС-2 АС-3
Ртуть	100,0 10,0 1,00 1,00	2,50 2,50 5,00 2,00	25,0 25,0 10,0 10,0	10,00 1,00 0,50 0,20	АС-1 АС-2 АС-3 АС-4

Для мышьяка:

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

Для ртути:

АС-1 устойчив в течение 60 дней; АС-2 - в течение 30 дней; АС-3 - в течение 15 дней, АС-4 готовят ежедневно.

Оставшийся после приготовления первой партии АС-1 ГСО раствора мышьяка концентрации 100,0 мг/дм^3 переливают в чистый сухой бюкс с притертой крышкой и хранят в холодильнике при температуре 6 ^{0}С - 10 ^{0}С не более 6-ти мес.

7.5.3 Дополнительные и вспомогательные растворы, используемые при определении **мышьяка**

7.5.3.1 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота концентрации 100,0 мг/дм^3. Рабочий раствор золота хранят в бюксах с притертыми крышками для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании золотографитовых электродов.

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

7.5.3.3 Раствор гидроксида натрия концентрации 2,0 моль/дм^3

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

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

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

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

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

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

7.5.3.6 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 250,0 - 300,0 см^3 теплой бидистиллированной воды, после растворения охлаждают и доводят объем до метки бидистиллированной водой;

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

7.5.3.7 Азотную кислоту (марки х. ч.) перегоняют. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть концентрации не менее 9,0 моль/дм^3.

7.5.4 Дополнительные и вспомогательные растворы, используемые при определении **ртути**

7.5.4.1 Приготовление фонового раствора (азотная кислота)

В стакан для проведения измерений с помощью пипетки вносят 10,0 см^3 бидистиллированной воды, 0,10 см^3 азотной кислоты, 0,04 см^3 раствора золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм^3;

Раствор фонового электролита готовят ежедневно непосредственно перед проведением анализа.

7.5.5 Другие растворы

Растворы хлорида натрия или калия концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску хлорида натрия массой (5,84 ± 0,01) г или хлорида калия массой (7,46 ± 0,01) г помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8 ПОДГОТОВКА ПРОБ К ИВ-ИЗМЕРЕНИЯМ

В таблице 4 приведены необходимые навески для каждой из параллельных проб овощей, фруктов и продуктов их переработки для анализа при определении массовых концентраций мышьяка и ртути методом инверсионной вольтамперометрии.

Таблица 4 – Рекомендуемые навески проб овощей, фруктов и продуктов их переработки для определения массовых концентраций мышьяка и ртути

Объект анализа	Наименование элемента	Навеска пробы, г
Овощи, фрукты и продукты их переработки	Мышьяк	0,5 – 2,0
	Ртуть	0,1 – 0,2

При проведении КХА проводят измерения для двух параллельных проб и одной холостой (контрольной) пробы. При несоответствии результатов анализа нормативам контроля проводят повторный анализ с использованием резервной пробы.

8.1 Подготовка проб овощей, фруктов и продуктов их переработки при определении массовых концентраций мышьяка

Подготовка проб ***овощей, фруктов и продуктов их переработки*** для анализа при определении массовой концентрации ***мышьяка*** проводится следующим образом.

8.1.1. Пробу анализируемого продукта навеской от 0,50 г до 2,0 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 нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$; 3,0 – 4,0 $см^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 80 ^{0}С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 120 ^{0}С до влажных солей (при открытой крышке комплекса). Повторно обрабатывают пробу меньшим объемом азотной кислоты с добавлением 0,5 $см^3$ пероксида водорода. Эту операцию повторяют три - четыре раза. Последний раз упаривают пробу до сухого остатка.

Помещают стаканчик с сухим остатком пробы в разогретую до температуры (450 ± 5) ^{0}С муфельную печь или в разогретый до этой же температуры комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке), стаканчик 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 однородного цвета его охлаждают, добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов (примерно 0,01 г) сернокислого гидразина. Стаканчик помещают вновь на плитку или в комплекс пробоподго-

товки (при открытой крышке) при температуре 300 ^{0}С и упаривают досуха, т.е 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 и 6,0 - 8,0 см^3 бидистиллированной воды.

Проба готова к измерению.

8.1.2 При анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки "холостую" пробу делать не обязательно, так как мышьяк как загрязнение 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 ставить необходимо.

8.2 Подготовка овощей, фруктов и продуктов их переработки при определении массовых концентраций ртути

8.2.1 Навеску 0,10 - 0,20 г анализируемой пробы, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в кварцевый стаканчик (по 6.2.4), подготовленный по 7.3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, накрывают крышкой (по разделу 6.2.7 настоящей методики) и в углубление крышки наливают бидистиллированной воды.

Помещают стаканчик с крышкой на плитку или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с температурой 110 °С - 120 °С до полного растворения пробы. Воду в крышке меняют через 5 - 7 мин в течение всей химической обработки пробы. После растворения пробы в стаканчик добавляют 1,8 см^3 перокисида водорода порциями по 0,40 см^3 в течение 90 – 120 мин (воду в углублении крышки менять чаще).

После обработки пробы стаканчик снимают, крышку (ту её часть, что была опущена в стаканчик) ополаскивают 9 см^3 бидистиллированной воды, сливая воду в стаканчик с пробой. Добавляют 0,04 см^3 ионов золота (3+) (100,0 мг/дм^3).

Проба готова к выполнению измерений.

8.2.2 «Холостую» пробу (проверка на чистоту HNO_3 , H_2O_2) проводят при каждой серии анализов и обязательно при смене партии реактивов.

Подготовку "холостой" пробы следует проводить аналогично (8.2.1), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по ***приложениям Б и В.***

При проведении анализов проб овощей, фруктов и продуктов их переработки после их подготовки к ИВ-измерениям для определения содержания мышьяка и ртути проводят следующие операции:

9.1 Измерения при анализе на содержание мышьяка

9.1.1 Проверка электрохимической ячейки

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

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

Для проверки электрохимической ячейки выполняют следующие операции:

9.1.1.1 В приготовленный по 7.3 кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 2,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 10,0 $см^3$. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку.

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

9.1.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения, устанавливают потенциал 0,60 В.

Для трех-электродной ячейки опускают в раствор измерительный - индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Подключают их к клеммам прибора и устанавливают потенциал 0,60 В.

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

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

9.1.1.4 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.

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

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

9.1.1.7 Останавливают потенциал при плюс 0,60 В и проводят доращивание примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

9.1.1.8 Операции по 9.1.1.5 - 9.1.1.7 повторяют три раза.

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

9.1.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам ***мышьяка***

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

9.1.2.2 Помещают стаканчик с контрольной пробой мышьяка в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 9.1.1.1 - 9.1.1.8, сократив время электронакопления до 60 - 120 с.

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

9.1.2.4 В тот же раствор вносят повторно такую же как в 9.1.2.1 добавку АС мышьяка. Проводят измерение пика мышьяка по 9.1.1.3 - 9.1.1.8 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала мышьяка с добавкой АС (I_2) .

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

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

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

9.1.2.7 Если полученное значение концентрации мышьяка (X) отличается от контрольного (0,02 мг/дм^3) более, чем на 20 %, то операции по

9.1.2.1 - 9.1.2.6 повторяют с другим стаканчиком, с чистым фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то золотографитовый электрод готовят заново по 7.4.1.

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

9.1.3 ИВ-измерения при определении массовой концентрации ***мышьяка*** в пробе

9.1.3.1 Стаканчик с подготовленной по 8.1 пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

9.1.3.2 Повторяют последовательность операций по 9.1.1.2 - 9.1.1.7, установив время электролиза в зависимости от ожидаемого содержания мышьяка в соответствии с таблицей 5.

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

9.1.3.4 Операции по 9.1.1.5 - 9.1.1.7 повторяют три раза в выбранных по 9.1.3.3 условиях.

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

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки АС известной концентрации мышьяка приведены в таблице 5а.

Таблица 5а - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей ***мышьяка*** при регистрации вольтамперограмм при анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки

Диапазон определяемых концентраций As, мг/кг	0,02 - 0,05	0,05 - 1,0	1,0 - 2,0
Навеска, г	1,0	1,0	1,0
Время электролиза, с	120 - 300	60 - 120	30 - 60
Концентрация АС для добавки, $мг/дм^3$	1,0	1,0 или 10,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС, $см^3$	0,02 - 0,05	0,05 - 0,10	0,10 - 0,20

9.1.3.7 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС мышьяка по 9.1.1.5 - 9.1.1.7 три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

9.1.3.8 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС элемента.

9.1.3.9 Если пик мышьяка искажается следующим пиком меди (при избытке меди более, чем в 20 раз), то берут аликвоту подготовленной анализируемой пробы. При вычислении концентрации мышьяка в этом случае учитывают коэффициент разбавления, т.е. $V_{мин}$ и $V_{ал}$ по 10.2.1.

9.1.3.10 Поднимают электроды и выливают содержимое стаканчика в сборник для слива соединений мышьяка.

9.1.3.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

9.1.3.12 Операции по 9.1.3.1 - 9.1.3.11 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

9.2 Измерения при анализе на содержание ртути

9.2.1 Проверка работы электрохимической ячейки

Проверку стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с фоновым раствором.

Оптимальными считаются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в фоновом растворе, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм).

Для формирования золото-графитового электрода (*in situ*) и проверки электрохимической ячейки выполняют следующие операции:

9.2.1.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20,0 $см^3$, подготовленный по 7.3, с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$.

Стаканчик с полученным фоновым раствором помещают в электрохимическую ячейку.

9.2.1.2 Опускают в раствор графитовый электрод, подготовленный по 7.4.2 (катод) и электрод сравнения, подготовленный по 7.4.3 (анод). Подключают электроды к прибору, устанавливают потенциал 0,85 В.

9.2.1.3 Для трех-электродной ячейки опускают в раствор графитовый электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Подключают к соответствующим клеммам прибора и устанавливают потенциал плюс 0,85 В.

Включают магнитную мешалку, вибрацию или вращение электрода (для анализатора), или ток азота и проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 30 - 60 с при перемешивании раствора.

Выключают магнитную мешалку, вибрацию, или ток азота. Устанавливают чувствительность прибора 1.10^{-8} - 4.10^{-9} А/мм и регистрируют вольтамперограмму от 0,0 до 0,95 В. Операцию по 9.2.1.4 повторяют.

Если вольтамперограмма представляет собой плавную кривую, электрод считают готовым к выполнению анализа.

Проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 120 - 900 с при перемешивании раствора.

По окончании электролиза прекращают перемешивание раствора и через 5 - 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 В до плюс 0,95 В.

Останавливают потенциал при плюс 0,85 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода в течение 20 с (при перемешивании раствора).

При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути при потенциале (0,60 ± 0,05) В (отн. х.с.э., заполненного раствором концентрации 1,0 моль/дм^3) или (0,65 ± 0,05) В (отн.нас. х.с.э.) менее 2 мм стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.2.1.1 - 9.2.1.9.

Поднимают электроды, вынимают стаканчик с раствором из ячейки или датчика и выливают содержимое стаканчика в сборник растворов золота и ртути.

9.2.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам ***ртути***

9.2.2.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита (по 9.2.1 - 9.2.10) объемом 10 см^3 ($V_{пр}$) вносят 0,01 см^3 ($V_{АС}$) аттестованной смеси ртути концентрации 0,5 мг/дм^3 ($C_{АС}$). Получают контрольную пробу, содержащую 0,0005 мг/дм^3 ртути.

9.1.2.2 Помещают стаканчик с контрольной пробой ртути в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 9.2.1.2 - 9.2.1.9.

9.1.2.3 Измеряют высоту аналитического сигнала - анодного пика ртути от остаточного тока до вершины пика с помощью линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1).

9.1.2.4 В тот же раствор вносят повторно такую же как в 9.2.2.1 добавку АС ртути (0,01 см^3). Проводят электролиз, измерение пика ртути по 9.2.1.4 - 9.2.1.9 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала ртути с добавкой АС (I_2).

9.1.2.5 Рассчитывают содержание (X, мг/кг) ртути в контрольной пробе по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{АС} \cdot V_{АС}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{проб}}, \text{ мг/кг}. \qquad (2)$$

9.1.2.6 Если полученное значение концентрации ртути не отличается от контрольного значения (равного 0,0005 мг/дм^3) более чем на 20 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к измерению по 9.2.3.

9.1.2.7 Если полученное значение концентрации ртути (X) отличается от контрольного (0,005 мг/дм^3) более, чем на 20 %, то операции повторяют с другим стаканчиком, с чистым фоновым электролитом.

9.2.3 ИВ-измерения при определении массовой концентрации ртути в пробе

Стаканчик с анализируемой пробой, подготовленной по 8.2.1 помещают в электрохимическую ячейку

Опускают электроды и устанавливают потенциал плюс 0,85 В.

Измерения проводят по 9.2.1.7 - 9.2.1.9.

Если высота анодного пика ртути будет меньше 5 мм, при чувствительности прибора 1.10^{-8} - 4.10^{-9} А/мм, то увеличивают время электролиза.

Операции по 9.2.1.7 - 9.2.1.9 повторяют еще два раза в выбранных условиях анализа.

Измеряют высоты анодных пиков определяемого элемента.

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

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 см^3), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового раствора. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси ртути известной концентрации и чувствительность прибора приведены в таблице 5 б .

Таблица 5 б - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб овощей, фруктов и продуктов их переработки на содержание ***ртути***

Диапазон определяемых концентраций ртути, мг/кг	0,01 - 0,05	0,05 - 0,1
Навеска, г	0,1 – 0,2	0,1
Время электронакопления, мин	5 – 10	2 – 5
Чувствительность, А/мм	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Концентрация АС для добавок, мг/дм^3	0,5 – 0,2	0,5
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,01 – 0,02	0,01 – 0,02

9.2.3.10 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС ртути по 9.2.1.7 - 9.2.1.9 три раза.

9.2.3.11 Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой АС ртути.

9.2.3.12 Вынимают электроды и выливают содержимое стаканчика в специальные емкости для сбора растворов ионов золота и ртути.

9.2.3.13 Промывают стаканчик бидистиллированной водой и обрабатывают по 7.3.

9.2.3.14 Операции по 9.2.1.7 - 9.2.1.9 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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:

10.1 Расчет массовой концентрации элементов в пробе

10.1.1 Для каждого 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.

10.1.2. Вычисляют массовую концентрацию каждого определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

$$X_i = \left[\frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{(I_1 - I_2) \cdot V_{ал}} - X_{хол} \right] \cdot \frac{V_{мин}}{m}, \qquad (3)$$

где: X_i – содержание элемента (мышьяка или ртути) в анализируемой пробе, мг/кг;

$X_{хол}$ - содержание элемента (мышьяка или ртути) в холостой пробе, мг/кг, рассчитанное по формуле 2 (при определении ртути);

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

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

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

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

m – навеска растворенной пробы, взятой для анализа, см^3;

$V_{мин}$ – объем минерализата, см^3;

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

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2. для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости r. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 6.

Таблица 6 - 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 0,04 до 0,9 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{X}$
Ртуть	От 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (4)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (5)$$

по формулам

$r = 0{,}31 \cdot \overline{X}$ (для мышьяка) или $r = 0{,}28 \cdot \overline{X}$ (для ртути). (6)

При выполнении условия (4) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

10.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

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 [11] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.3 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 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{л}\right)$, 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;

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

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

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (7)$$

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

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

$$\Delta_{л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (8)$$

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

12.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

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

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

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

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

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

12.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах ла-

боратории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по МИ 2335-2003.

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

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

Таблица 7 - 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 0,04 до 0,9 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Ртуть	От 0,01 до 0,1 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

13.2 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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 7,

$\overline{\overline{X}}$ - 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 невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

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

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

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$ - 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 6.

$\overline{X}$ - 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

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

$\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 $\Delta_л$ можно использовать примечание в разделе 11.2 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 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.

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 – X и его аттестованным значением – C, 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:

$$K = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}0084 \cdot \delta \cdot \overline{X} , \qquad (А.10)$$

где значение δ, % приведено в таблице 1.

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

(программное обеспечение DOS)

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

Б.1 Приготовление индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

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

Б.1.1 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	Потенциал	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
1. Подготовка раствора	60 с	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 I рез = I 1 - 12 График разв.
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	300 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 $см^3$ бидистиллированной 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:

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

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») и переходят в команду «ДОБАВКА».

Б.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку АС 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 20%, 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	1,00 [г]	
Объем пробы	0,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	10,00 [$см^3$]	
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».

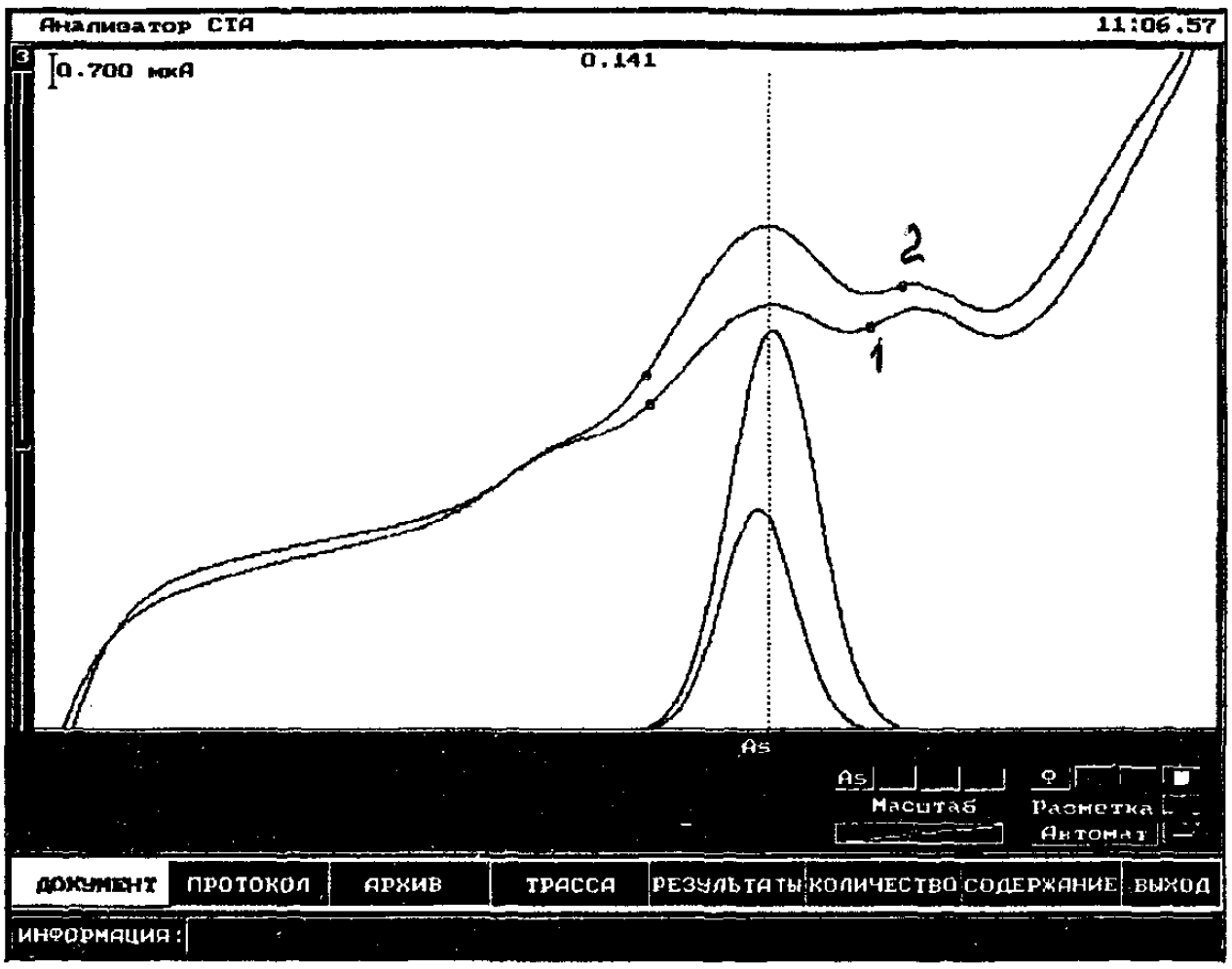


Рисунок 4. Вольтамперограмма измерения массовой концентрации мышьяка в пробе (1) и в пробе с добавкой АС (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

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

В.1 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.

Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Hg»

Трасса Hg

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="5">Накопительная

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 10
Задержка - 0
Заполнение - 0
Потенциал - 0,0
I рез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>+0,850</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл</td><td></td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>5 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,850</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="5">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Выкл. Циклическая- Выкл.
Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="2">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Hg
Потенциал +0,600
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

Из команды «ВЫБОР» загружают команду «ФОН».

В.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути

В стаканчик наливают 8,0 – 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду «ПУСК» и снимают пять вольтамперограмм. Проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором 0,01 $см^3$ АС ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

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

Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

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 [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,5

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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями элемента составляет <20%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

В.3 Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Пробы, подготовленные для измерения по 8.2 настоящей методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Не воспроизводимые вольтамперограммы исключают.

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

Например:

Масса навески	0,20 [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 [$мг/дм^3$]
Hg	0,01	0,5

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС ртути 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 проведена, сразу смотрят результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ.

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание ртути завершен. Окончательный результат смотрят в «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя» команда АРХИВ).

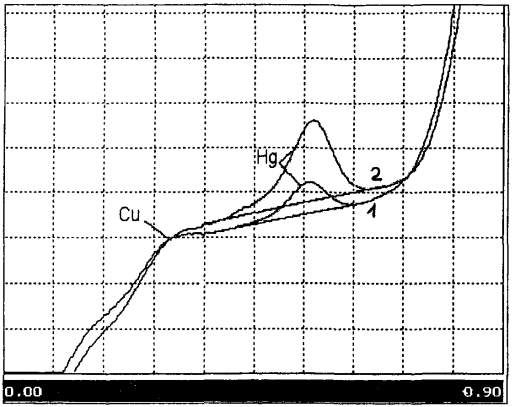


Рисунок 5. Вольтамперограмма ртути в пробе (1) и в пробе с добавкой стандартных растворов (2)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

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

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

[7] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б. Технические условия

[8] ТУ 2-036-0224450-014-89 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая. Технические условия

[9] ТУ 2-037-150-86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

[10] МИ 2334-95 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[11] МИ 2335-95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ИНСТРУКЦИЯ

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

1. РТУТЬ

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

Состав электрохимической ячейки:

- электроды: индикаторный электрод – графитовый;

электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

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

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение ртути»**), 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 [**Определение ртути**]

Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
	Подготовка раствора	0	0,000		-		✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		✔
✔	Обработка электрода	20	0,000	0,000	-		✔
✔	Очистка электрода	20	0,850		-		✔
✔	Накопление	60	0,000		-		✔
✔	Успокоение	5	0,000				
✔	Развертка	90 мВ/с	0,850				

Развертка

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[Ступенчатая]	[Форма развертки]		
Диапазон тока	0,03 мА			
Шаг развертки	4 мВ			
Задержка 1	90 %			
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	3 раз			

Режим

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль

✔ Ячейка 1	Число опытов [5]	Фильтр 50	
✔ Ячейка 2			
✔ 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	Hg	0,600	50
2		0,000	0,000

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %	
1	**Hg**				

Сохраняют методику: в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления 🖫 ***(например Определение ртути).***

Измерение фона В стаканчики наливают по 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по 0,04 $см^3$ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА, опускают электроды и запускают команду « $Ф_1$ **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 ртути 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).

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

В стаканчики с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду « $П_1$ **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»).

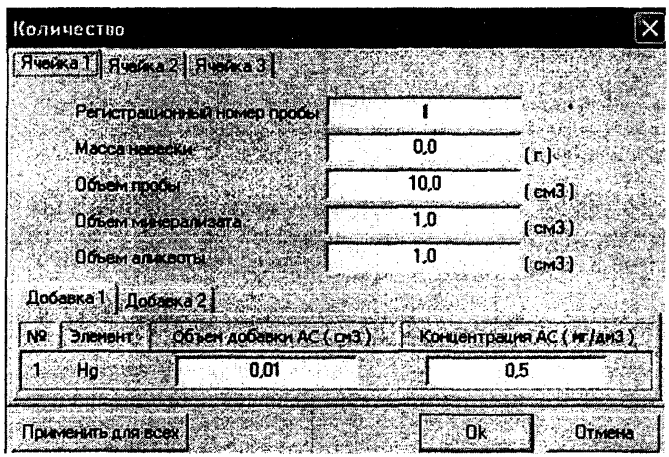
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 мг/дм^3. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Расчет массовой концентрации ртути 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»

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, 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 графитовых электродов следует повторить еще раз.

Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделам 1.1 и 1.2 Инструкции «Подготовка пробы» 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 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС ртути в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, объемом 0,01 см^3 концентрации 0,50 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.

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента. В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем пробы и концентрацию добавки.

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

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

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

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

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

2. МЫШЬЯК

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 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;
  - 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		Элементы контроля		
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	Подготовка раствора	30	0,000		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		
✔	**Обработка электрода**	60	-1,000	1,000	-	✔	✔
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

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

Элемент

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

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

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

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

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

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

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

Трасса

Методика

Наименование [**Формирование ЗГЭ**]

	Трасса	Развертка	Режим		Электроды		
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	Подготовка раствора	60	0,000		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000		-		
✔	Накопление	120	0,000		-	✔	✔
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Электроды	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

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

Элемент

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

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

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

Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте, как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

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

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

Трасса

Методика

Наименование [**Мышьяк**]

	Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**60**	**0,600**	-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000	-		
	Обработка электрода	0	0,000 0,000	-		
✔	**Очистка электрода**	**20**	**0,600**	-	✔	
✔	**Накопление**	**60**	**-1,000**	-	✔	✔
✔	**Успокоение**	**5**	**-0,600**			
✔	**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
✔ Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **30**		
✔ Ячейка 2				
✔ Ячейка 3	Схема **[2-х электродная]**		Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка		**Форма разметки**		

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).

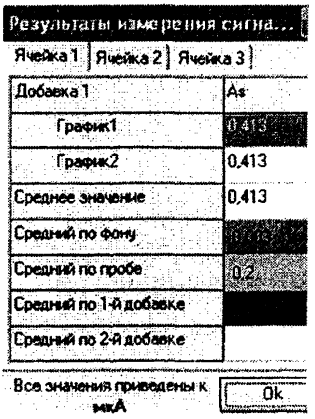
Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,03 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,03 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

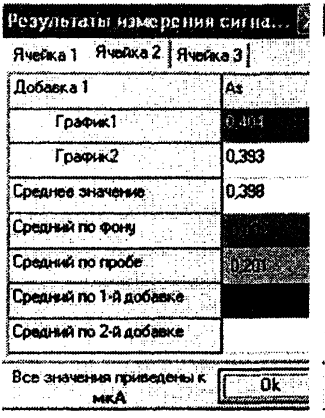
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

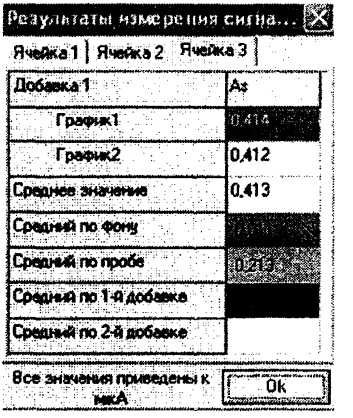
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

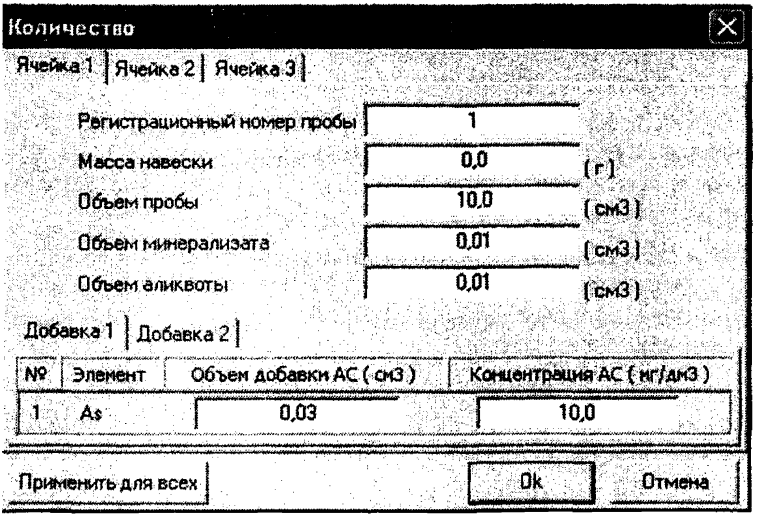
Например:







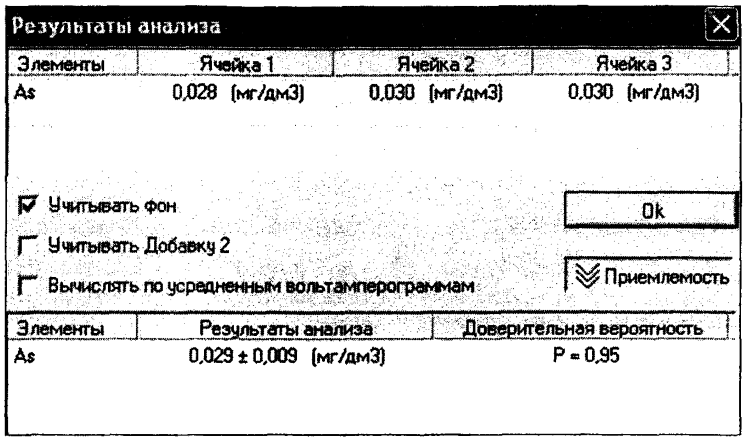
Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе. Заполняют таблицу **«Количество»** , например:



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 вольтампер-

грамме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм^3).

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

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

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

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

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

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

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

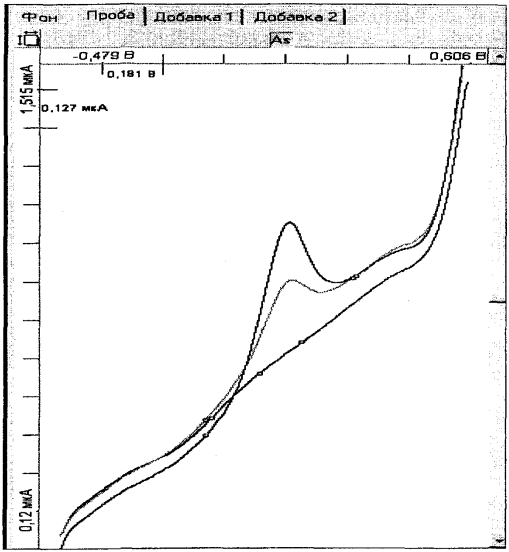


Рисунок 6. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Земан Л.П. – с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. – с.н.с, к.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

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

Щукина Т.И. – н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ».

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

mgost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Перечень аттестованных вольтамперометрических методик количественного химического анализа

	Объект анализа	Определяемый комп.	Нормативный документ
ЭКОЛОГИЯ	Вода природная, питьевая, очищенная сточная	Zn, Cd Pb, Cu	08-47/163, ГОСТ Р 52180, ФР.1.31.2004.01219
		Mn, Bi, Sb	08-47/174, ФР.1.31.2005.01632
		Hg	08-47/162, ФР.1.31.2005.01450
		As	08-47/176, ФР.1.31.2005.01553
		Ni	08-47/187 ФР.1.31.2005.01811
		Фенол	08-48/189 ФР.1.31.2005.01919
		Анилин	08-47/147, ФР.1.31.2004.01077
	Воды питьевые, минеральные природные столовые, лечебно-столовые	Se	08-47/082, ГОСТ 52315, ФР.1.31.2001.00235
		Ag	08-47/161, ФР.1.31.2004.01323
		Нитраты	08-47/178, ФР.1.31.2005.01634
	Почвы	Zn, Cu, Cd, Pb	08-47/152, ФР.1.31.2004.01216
	Воздух рабочей зоны и атмосф. воздух нас. мест	Zn, Cd Pb, Cu, Ni	08-47/143, ФР.1.31.2004.01073
ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ	Продукты пищевые и продовольственное сырье	Zn, Cd Pb, Cu	08-47/136, ГОСТ Р 51301, ФР.1.31.2005.01637
		As	08-47/175, ГОСТ Р 51962, ФР.1.31.2005.01552
		Se	08-47/132, ФР.1.31.2003.00935
	Напитки безалког., воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная	Йод	08-47/112, ФР.1.31.2001.00214, Изм.1, 2004г.
	Напитки алкогольные и безалкогольные	Hg	08-47/168, ГОСТ Р 51823, ФР.1.31.2005.01453
		Fe, As	08-47/078, ФР.1.31.2001.00236
	Напитки алкогольные	Co	08-47/155, ФР.1.31.2004.01113
		Ni	08-47/156, ФР.1.31.2004.01114
	Молоко и молочные продукты	Co	08-47/157, ФР.1.31.2004.01115
		Левомиц	08-47/086, ФР.1.31.2001.00238
		Hg	08-47/160, ФР.1.31.2004.01118
		Йод	08-47/149, ФР.1.31.2004.01110
	Соки, напитки овощные и фруктовые, детского пит.	Sn, Pb	08-47/154, ФР.1.31.2004.01218
		Витамин С	08-47/113, ФР.1.31.2001.00251
	Продукты детского пита-	Вит. B_1	08-47/164, ФР.1.31.2005.01551

	Объект анализа	Определяемый комп.	Нормативный документ
	ния, соки, фрукты, ягоды и витаминизир. препараты	Вит. B_2	**08-47/144,** ФР.1.31.2004.01074
	Овощи, фрукты и продукты их переработки	As, Hg	**08-47/158,** ФР.1.31.2004.01116
	Продукты консервир.	Sn, Pb	**08-47/169,** ФР.1.31.2005.01454
	Рыба и рыбопродукты	Hg	**08-47/167,** ФР.1.31.2005.01452
	Мясо и мясопродукты		**08-47/196,** ФР.1.31.2006.02272
	Яйцо. Мясо и продукты их переработки	*Левомиц*	**08-47/106,** ФР.1.31.2001.00250, Изм.1, 2004
	Жировые продукты (масла растит. маргарин, майонез, масла животн., сливоч. масло, жиры)	Fe, As	**08-47/077,** ФР.1.31.2001.00237,Изм.1, 2004
		Ni	**08-47/188,** ФР.1.31.2005.01918
	Мука, крупа, хлеб, хлебобул. и муком.-крупяные	Hg	**08-47/138,** ФР.1.31.2004.01320
БИООБЪЕКТЫ	**Биологические объекты (ВОЛОСЫ)**	Zn, Cd, Pb, Cu, As, Se, Йод, Fe	**08-47/197,** ФР.1.31.2006.02273
	Биологические объекты (кровь, моча)	Cd, Pb, Cu	**08-47/073,** ФР.1.39.2001.00216
		Hg	**08-47/074,** ФР.1.39.2001.00217
	(кровь, сыворотка крови)	Йод	**08-47/195,** ФР.1.31.2006.02271
		Se	**08-47/194,** ФР.1.31.2006.02270
	(моча)	Уран	**08-47/105,** ФР.1.39.2001.00215
		Йод	**08-47/148,** ФР.1.31.2004.01109
		Se	**08-47/137,** ФР.1.31.2003.00936
КОРМА	Комбикорма и прод. пер.	As	**08-47/150,** ФР.1.31.2004.01111
	Корма, витаминные подкормки, премиксы	Вит. B_2	**08-47/088,** ФР.1.31.2001.00247
		Вит. B_1	**08-47/089,** ФР.1.31.2001.00248
	Детские игрушки	Cd, Pb, Sb, Se, As, Hg	**08-47/145,** ФР.1.31.2004.01075
	Посуда и посудо-хозяйственные товары	As, Zn, Cu Cd, Pb	**08-47/146,** ФР.1.31.2004.01076, Изм.1, 2004
БАД	**Биологически активные добавки (БАД)**	Вит.С, B_1 Вит. B_2, Е Кверцетин	**08-47/141,** ФР.1.31.2004.01071
		Zn, Cd,Pb, Cu, Se, As, Fe, Йод	**08-47/142,** ФР.1.31.2004.01072 **08-47/177**

ФР..... – номер аттестованной методики по Государственному реестру методик выполнения измерений допущенных к применению в сферах распространения метрологического контроля и надзора

Подписано к печати 20 02 08 Бумага офсетная.
Печать RISO Формат 60x84/16 Тираж 50 экз. Заказ № 94-0208
Центр ризографии и копирования. Ч/П Тисленко О.В.
Св-во №14 263 от 21.01 2002 г, пр. Ленина, 41, оф. № 7а

gost.e-ecolog.ru