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

ФР.1.31.2003.00935

МУ 08-47/132

(по реестру метрологической службы ТПУ)

ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ И ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
(№ 08-47/132)

Методика выполнения измерений массовой концентрации селена методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО ВНП Ф "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/132 (по реестру аккредитованной метрологической службы)

ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ И ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
От 0,01 до 0,03 включ	14	17	35
св. 0,03 до 1,0 включ.	9	13	26

2. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, мг/кг	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r*, мг/кг
От 0,01 до 0,03 включ.	$0,39\cdot\overline{X}$	$0,50\cdot\overline{X}$
св. 0,03 до 1,0 включ.	$0,25\cdot\overline{X}$	$0,32\cdot\overline{X}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации селена.

3. Диапазоны измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, мг/кг
От 0,01 до 0,03 включ.	$0,48 \cdot \overline{X}$
св. 0,03 до 1,0 включ.	$0,36 \cdot \overline{X}$

Дата выдачи 25.08. 2003

"СОГЛАСОВАНО"

Гл.метролог ТПУ

Е.Н.Рузаев

"21" 08 2003 г.

Метролог метрологической службы ТПУ

Н.П.Пикула

"25" августа 2003 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов

" " 2003 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко

"25" августа 2003 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 НИР ТПУ

В.А.Власов

"8" 10 2003 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО НПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко

" 25 " августа 2003 г.

МУ 08-47/132

(по реестру метрологической службы)

ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ И ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

Н.П. Пикула

" 25 " августа 2003 г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/132) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Методика предназначена для анализа проб продовольственного сырья и пищевых продуктов (мясо и мясопродукты, птица, яйца и продукты их переработки, молоко и молочные продукты, рыба, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них, зерно, плодоовощная продукция), кроме напитков, масличного сырья, жировых продуктов, сахара и кондитерских изделий.

Диапазон измеряемых массовых концентраций селена в анализируемых объектах составляет от 0,01 до 1,0 мг/кг. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается взятие большей навески анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления при ИВ измерениях (не более, чем в 10 раз).

Влияние мешающих компонентов устраняется в процессе пробоподготовки и измерения.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4165-78 Медь (II) сернокислая пятиводная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4228-77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520-78 Ртуть (II) азотнокислая одноводная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7269-79 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

ГОСТ 7631-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, методы органолептической оценки качества. Методы отбора проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 7702.0-74 Мясо птицы. Методы отбора образцов. Органолептические методы оценки качества

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 9792-73 Колбасные продукты и продукты из свинины, баранины, говядины и мяса других видов убойных животных и птиц. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 10929-76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11081-75 Кислота селенистая. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Магния нитрат. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

ГОСТ 20490-75 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 263313-84 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб

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

ГОСТ 26809-86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора и подготовки проб к анализу

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

ГОСТ 27853-88 Овощи соленые и квашенные, плоды и ягоды моченые. Приемка, отбор проб

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

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

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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений 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

Диапазон измерений, 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,%
От 0,01 до 0,03 включ.	14	17	35
св. 0,03 до 1,0 включ.	9	13	26

3.2 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.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства и материалы:

4.1 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1],

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

содержащие в своем составе электроды:

рабочий – графитовый, модифицированный ртутью, полученной в режиме in situ;

электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3;

вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3.

Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

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

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

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

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

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

Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150 или [3].

Щипцы тигельные [4].

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

4.2. Посуда

Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

Кварцевые стаканчики вместимостью 25 $см^3$.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

4.3. Реактивы и материалы

Государственные стандартные образцы состава растворов ионов селена (4+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р=0,95 с концентрацией элемента 1,0 $г/дм^3$ (например, ГСО 6076-91; ГСО 7340-96) или с концентрацией 0,1 $г/дм^3$ (например, ГСО 5233-96).

Государственные стандартные образцы состава растворов ионов ртути (2+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р=0,95 с концентрацией элемента 1,0 $г/дм^3$. (например, ГСО 8004-95 или ГСО 7263-96) или с концентрацией 0,1 $г/дм^3$ (например, ГСО 3396-90, ГСО 8006-93).

Кислота селенистая по ГОСТ 11081 (при отсутствии ГСО селена).

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

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

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

Ртуть (II) азотнокислая одноводная по ГОСТ 4520 х.ч. (при отсутствии ГСО ртути).

Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

Медь (II) сернокислая пятиводная по ГОСТ 4165 х.ч.

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

Магния оксид по ГОСТ 4526 х.ч.

Магния нитрат по ГОСТ 11088 ч.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Калий хлористый по [6].

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4228.

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

Бумага индикаторная универсальная pH 1 – 14.

Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая [7] или шкурка шлифовальная тканевая алмазная [8].

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч. или х.ч. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому веществу.

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

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Количественный химический анализ проб пищевых продуктов и продовольственного сырья при определении массовой концентрации селена заключается в измерении концентрации селена в форме Se (4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии в растворе предварительно подготовленной пробы. Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Основные этапы анализа проб методом ИВ

Для получения электроактивной формы селена (4+) и устранения органической составляющей матрицы пробы проводят предварительную пробоподготовку: сначала окисляют все формы селена до селена (6+) методом мокрого озоления и прокаливания в присутствии солей магния, а затем химически восстанавливают Se (6+) до Se (4+) раствором соляной кислоты концентрации 6 моль/дм^3 (рисунок 2).

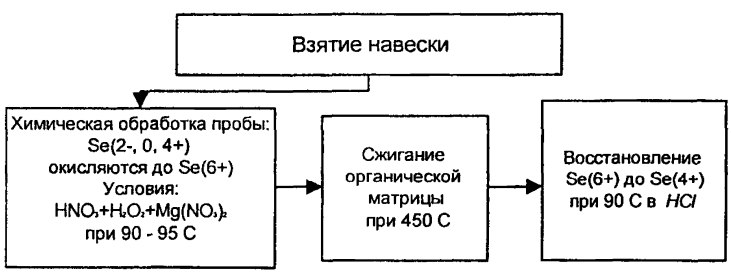


Рисунок 2 - Этапы пробоподготовки для измерения общей концентрации селена методом катодной ИВ

Для получения аналитических сигналов (пиков) селена в методе катодной ИВ проводят электронакопление селена (4+) в форме малорастворимого соединения - селенида меди (Cu_2Se) на ртутно-графитовом электроде (in situ), затем проводят катодное восстановление концентрата и измеряют протекающий ток при наложении меняющегося потенциала по реакции:

$$Cu_2Se + 2e + 2H^+ \rightarrow 2Cu^0 + H_2Se$$

Потенциал катодного пика селена равен минус 0,70 В.

Массовую концентрацию селена в анализируемых пробах определяют по методу добавок аттестованных смесей (АС) селена.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации селена в пробах продовольственного сырья и пищевых продуктов соблюдают следующие требования:

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

Приборы в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

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

Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019.

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускают лиц (лаборантов или химиков-аналитиков), владеющих техникой вольтамперометрического анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	25 ± 10
Атмосферное давление, мм.рт.ст	760 ± 30
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
Частота переменного тока, Гц	50 ± 5
Напряжение питания в сети, В	220 ± 20

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку работы средств измерений производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Устанавливают режим работы приборов в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Параметры и условия измерений аналитических сигналов селена инверсионно-вольтамперометрическим методом

Параметры и условия измерений	Значение
- система измерений	рабочий электрод – графитовый, модифицированный ртутью, полученной в режиме in situ; электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3. вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/ дм^3.
- фоновой электролит	раствор соляной кислоты с добавлением растворов солей меди (2+) и ртути (2+)
- режим измерения напряжения	дифференциально-импульсный
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 0,20
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,20
- конечное напряжение развертки, В	минус 1,20
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50...60
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы, А/мм	1·10-9...1·10-10 *)
- время электролиза, с	60...300 *)
*) - в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе	

9.2. Подготовка лабораторной посуды

Кварцевые стаканчики протирают фильтровальной бумагой с сухим натрием двууглекислым, промывают раствором азотной кислоты (1:1) и многократно бидистиллированной водой. Прокаливают в муфельной печи при температуре 400 – 550 С в течение 5 – 10 мин и хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

9.3. Приготовление индикаторного электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода

9.3.1 Подготовка индикаторного ртутно-графитового электрода (Hg-ГЭ)

Hg-ГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него ртутью в режиме «in situ».

Для получения Hg-ГЭ рабочую поверхность графитового электрода предварительно обрабатывают с помощью шлифовальной шкурки, а затем полируют на фильтре. Ополаскивают рабочую поверхность бидистиллированной водой, опускают в раствор соляной кислоты концентрации 0,6 - 0,8 моль/дм^3, содержащий соль Hg(2+) в концентрации 5 мг/дм^3 и соль меди (2+) концентрации 2,0 мг/дм^3. Проводят электролиз в трехэлектродной ячейке в процессе проведения вольтамперометрических измерений по 10.4.

После проведения анализов электроды хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода протирают на фильтровальной бумаге и ополаскивают бидистиллированной водой.

9.3.2. Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют хлорсеребряный электрод. Новый хлорсеребряный электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия и выдерживают не менее 12 час для установления равновесного значения потенциала. После проведения анализов электроды хранят, погрузив их в одномолярный раствор хлорида калия. Перед использованием электроды тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

9.4. Приготовление основных и вспомогательных растворов

9.4.1 Основным раствором селена является раствор с концентрацией 100 мг/дм^3.

В качестве основного раствора можно использовать Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов селена с аттестованным значением концентрации 0,1 г/дм^3 ≈ 100 мг/дм^3 (например, ГСО 5233-90). Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При наличии ГСО с содержанием ионов селена 1,0 г/дм^3 = 1,0 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3 (например, ГСО 6076-90, ГСО 7340-96) основной раствор готовят путем разбавления исходного раствора (1000 мг/дм^3) бидистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 исходного раствора селена концентрации 1000 мг/дм^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

При отсутствии ГСО раствора селена возможно приготовление раствора селена (4+) с концентрацией 100,0 мг/дм^3 из селенистой кислоты (согласно ГОСТ 4212). Для этого на аналитических весах берут навеску 0,1633 г селенистой кислоты с точностью 0,0002 г, помещают в мерительную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и 0,02 см^3 концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор селена с концентрацией 100 мг/дм^3 устойчив в течение 3-х месяцев.

9.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0 и 1,0 мг/дм^3 селена готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 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 (АС) селена

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

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 - 15 дней; АС-3 – 5 дней.

9.4.3 Рабочий раствор ртути (2+) с концентрации 100,0 мг/дм^3

При наличии ГСО с содержанием ионов ртути 1,0 г/дм^3 = 1,0 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3 (например ГСО 8004-95) рабочий раствор готовят путем разбавления исходного раствора ртути (2+) (1000 мг/дм^3) бидистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 5,0 см^3 исходного раствора ртути (2+) концентрации 1000 мг/дм^3, 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой.

В качестве рабочего раствора можно использовать Государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов ртути с аттестованным значением концентрации 0,10 мг/см^3=100 мг/дм^3 (например, ГСО 3396-90, ГСО 8006-93). Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора ртути возможно приготовление рабочего раствора ртути из ртути (II) азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (по ГОСТ 4212). Для этого 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 (2+). Для приготовления 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.

Рабочий раствор ртути (2+) с концентрацией 100 мг/дм^3 устойчив в течение 3-х месяцев.

9.4.4 Раствор натрия гидроокиси концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску (0,40 ± 0,01) г натрия гидроокиси помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

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

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

9.4.6 Раствор нитрата магния концентрации 75,0 г/дм^3

Навеску (7,50 ± 0,01) г окиси магния помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 20,0 см^3 бидистиллированной воды, 15,0 см^3 азотной кислоты концентрированной, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.7 Раствор сульфата меди концентрации 100,0 мг/дм^3

Навеску (0,040 ± 0,001) г сульфата меди пятиводного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой. Добавляют 0,1 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Соляную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 110 С) соляная кислота имеет концентрацию приблизительно 6,5 – 7,5 моль/дм^3.

9.4.9 Раствор соляной кислоты концентрации 0,6 – 0,8 моль/дм^3

Аликвоту перегнанной соляной кислоты объемом 10,0 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 наполовину заполненную бидистиллированной водой, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.10 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота имеет концентрацию приблизительно 10 - 11 моль/дм^3. Более точную концентрацию кислот устанавливают титрованием раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/ дм^3.

9.5 Отбор и хранение проб

Отбор проб продовольственного сырья и пищевых продуктов для определения массовых концентраций селена проводят в соответствии с ГОСТ, регламентирующим отбор проб: по ГОСТ 7269 – проб мяса и мясных продуктов; по ГОСТ 26809 – проб молока и молочных продуктов; по ГОСТ 7631 – проб рыбы и продуктов их переработки; по ГОСТ 26313, ГОСТ 26671, ГОСТ 27853 – проб плодов и овощей и др.

9.6 Подготовка проб к ИВ измерениям

Пробу, отобранную по 9.5, тщательно гомогенизируют.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации селена в пищевых продуктах и продовольственном сырье проводят следующие операции:

10.1 Взятие навески пробы

При проведении количественного химического анализа одновременно используют две параллельные пробы, используя две навески пробы. Величины навесок проб различного продовольственного сырья и пищевых продуктов, рекомендуемые для проведения анализа, приведены в таблице 4. Навеска пробы берется с точностью до 0,001 г.

Таблица 4 – Рекомендуемые величины навесок проб пищевых продуктов и продовольственного сырья для анализа

Объект анализа (группа однородной продукции)	Навеска пробы, г
Плоды, овощи и др. плодоовощная продукция	0,5 – 1,0
Молоко и молочные продукты	0,5 – 1,0
Рыба, рыбопродукты и продукты моря, нерыбные объекты промысла и продукты вырабатываемые из них	0,2 – 1,0
Зерно, мясо, мясопродукты, птица, яйца и продукты переработки	0,2 - 1,0

10.2 Устранение влияния мешающих компонентов пробы (предварительная пробоподготовка)

Навески пробы анализируемого продукта, помещают в чистые кварцевые стаканчики объемом 25 $см^3$, добавляют по 3,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода и 0,5 $см^3$ раствора азотнокислого магния концентрации 75,0 $г/дм^3$ в каждый стаканчик.

Стаканчики с пробами помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 90 – 95 °С и выдерживают до полного растворения пробы. После растворения пробу упаривают при температуре 130 – 135 °С до влажных солей.

Повторно обрабатывают пробу меньшим объемом перегнанной азотной кислоты, добавляя по 2 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и по 0,5 $см^3$ пероксида водорода в каждый стаканчик. Пробы упаривают при температуре 130 – 135 °С при снятых крышках до сухого остатка. Эту операцию повторяют три – пять раз. Последний раз упаривают пробу до сухого остатка.

Примечание. Все реактивы добавляют в стаканчики с пробой, предварительно вынув их из комплекса.

Повышают температуру в комплексе «Темос-Экспресс» или муфельной печи до (450 ± 10) °С и прокаливают стаканчики с пробой при этой температуре течение 30 мин. После прокаливания остаток в стаканчиках не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют при температуре 130 °С.

После получения белого остатка однородного цвета стаканчики охлаждают, добавляют в них по 1,5 $см^3$ перегнанной соляной кислоты и закрывают стеклянными крышками. Стаканчики вновь помещают на плитку

либо в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» при температуре 90 °С и проводят химическое восстановление селена (6+) до селена (4+) соляной кислотой концентрации 6 моль/дм^3 в течение 30 мин. Затем стаканчики охлаждают, добавляют по 10,0 см^3 бидистиллированной воды (тщательно смывая этой водой конденсат с крышечек в стаканчик), 0,5 см^3 азотнокислой ртути (2+) концентрации 100 мг/дм^3 и 0,2 см^3 сернокислой меди концентрации 100 мг/дм^3. Пробы готовы к измерению.

10.3 Проведение контрольного (холостого) опыта

Так как селен обычно отсутствует в используемых реактивах, холостую пробу делают только при смене реактивов, посуды и т.д.

Подготовку "холостой" пробы проводят аналогично (по 10.2), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

10. 4 Проведение вольтамперометрических измерений

Выполнение ИВ измерений проводят для каждой из двух параллельных проб анализируемых продуктов, подготовленных к измерениям (и для «холостой» пробы, если используют новые реактивы).

Выполнение вольтамперометрических измерений включает следующие основные операции:

- формирование in situ ртутно-графитового электрода (электрохимическое накопление ртути) в растворе фонового электролита;
- регистрация вольтамперограмм фонового электролита и проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена;
- регистрация вольтамперограмм раствора подготовленной пробы;
- регистрация вольтамперограмм раствора подготовленной пробы с введенной добавкой АС определяемого элемента.

Регистрацию вольтамперограмм фонового электролита, раствора подготовленной пробы и раствора подготовленной пробы с добавкой аттестованной смеси элемента выполняют не менее трех раз при одних и тех же условиях и режимах работы прибора.

Условия проведения вольтамперометрических измерений приведены в таблице 2 раздела 9.1.

Выполнение измерений можно проводить одним из двух способов:

Способ 1 - с помощью компьютеризованного вольтамперометрического анализатора - вольтамперометрического комплекс СТА одновременно в трех ячейках по 10.4.1.

Способ 2 - с помощью серийного полярографа в одной ячейке по 10.4.2.

10.4.1 **Способ 1** - выполнение измерений на аналитическом вольтамперометрическом комплексе СТА

10.4.1.1 Подготовка ртутно-графитового электрода и проверка чистоты фонового электролита

В каждый из трех чистых стаканчиков помещают 10,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 моль/$дм^3$, 0,5 $см^3$ азотнокислой ртути концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ сернокислой меди концентрации 100 мг/$дм^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА.

Устанавливают:

электроды: графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

хлорсеребряный (вспомогательный) – в гнездо ВЭ;

трубочки для подачи газа.

Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Se (кат)»

Трасса «Se (кат)»

Загружают или создают трассу для измерений со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Дифференциально-импульсный режим
Шаг – 8
Амплитуда – 40
Задержка 1 – 75
Задержка 2 – 15
Заполнение – 50
Потенциал – 0,0
I рез = 11 - 12
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</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2: 0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>30</td><td>-1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60-300</td><td>-0,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,200</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>скорость 50 мВ/с</td><td>-1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 3
Множитель - 1· 10-10
Производная – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Se
Потенциал -0,700
Зона [+/- мВ] 100</td></tr>
</table>

Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла измерений. Проводят обработку полученных вольтамперных кривых («УСРЕДНЕНИЕ»). Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

10.4.1.2. Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена

В стаканчики вносят по 0,02 см^3 аттестованной смеси селена концентрации 10,0 мг/дм^3 (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

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

В стаканчики с пробой вносят еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 см^3 концентрации 10,0 мг/дм^3 и запускают команду «ПУСК».

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

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,00 [см3]	
Объем минерализата	10,00 [см3]	
Объем аликвоты	10,00 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
Se	0,02	10,0

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

Если расхождение между результатами в ячейках составляет менее 10%, ртутно-графитовый электрод считается пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности («ФОН», «ПРОБА», «ДОБАВКА»).

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 10%, ртутно-графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операции по 10.4.1.1. – 10.4.1.2 с новой контрольной пробой.

Растворы с контрольной пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают; стаканчики к новым измерениям готовят по 9.2.

На рисунке 3 приведены вольтамперограммы селена методом катодной ИВ: 1-фон, 2 – проба, 3 – проба с добавкой раствора АС селена.

10.4.1.3 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

В каждый чистый стаканчик помещают по 10,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 моль/$дм^3$, 0,5 $см^3$ азотнокислой ртути концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ сернокислой меди концентрации 100 мг/$дм^3$. Полученные раствор является фоновым электролитом.

Стаканчики с фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку анализатора СТА. Опускают электроды, проверенные по 10.4.1.1. – 10.4.1.2.

Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла. Проводят обработку полученных вольтамперных кривых («УСРЕДНЕНИЕ»). Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

Вынимают стаканчики с фоновым электролитом и помещают вместо них стаканчики с реальной пробой, подготовленной для измерения по 9.5 настоящей методики.

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. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают (первую вольтамперограмму исключают всегда).

После измерения пробы выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Например:

Масса навески	0,50 [г]	
Объем пробы	0,0 [см3]	
Объем минерализата	10,00 [см3]	
Объем аликвоты	10,00 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
Se	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС селена. Добавку вносят в малом объеме, чтобы не учитывать разбавление раствора. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси селена приведены в таблице 5. Запускают команду «ПУСК».

Т а б л и ц а 5 - Рекомендуемые добавки АС селена при анализе проб продовольственного сырья и пищевых продуктов

Диапазон определяемых концентраций селена, мг/кг	0,01 – 0,02	0,02 – 1,0
Навеска, г	1,0 – 0,5	0,5 – 0,2
Время электронакопления, с	600 - 300	300 – 60
Концентрация АС для добавок, мг/дм^3	1,00	1,0 или 10,0
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,02 – 0,05	0,01 – 0,05

Если к этому моменту измерения и разметка кривых проведены, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ.

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

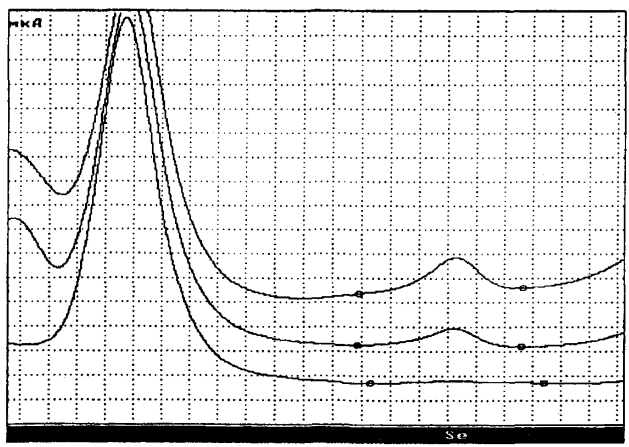


Рисунок 3 - Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов селена в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) АС селена

10.4.2. **Способ 2** - выполнение измерений с использованием серийного полярографа

Условия проведения измерений с использованием серийного полярографа (РА-2, ПУ-1 и др.) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [2], подготовленных к работе в соответствии с паспортом на прибор, приведены в 9.1.

10.4.2.1 Подготовка ртутно-графитового электрода и проверка чистоты фонового электролита.

В чистый стаканчик помещают 10,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 моль/$дм^3$, 0,5 $см^3$ азотнокислой ртути концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ сернокислой меди концентрации 100 мг/$дм^3$. Полученный раствор является фоновым электролитом.

Стаканчик с фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку.

Опускают в раствор индикаторный электрод (катод), электрод сравнения (анод) и вспомогательный электрод, подключают их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную 1.10-8 А/мм.

Устанавливают:

электроды: графитовый (катод) – в гнездо «РАБ»,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо «СРАВН»;

хлорсеребряный (вспомогательный) – в гнездо «ВСП»;

трубочку для подачи газа.

Включают инертный газ и пропускают его через испытуемый раствор в течение 180 с.

Для формирования ртутной пленки на поверхности графитового электрода, т.е. для получения ртутно-графитового электрода в режиме "in situ", проводят процесс электронакопления ртути из раствора фонового электролита при потенциале минус 0,70 В в течение 60 с при перемешивании раствора инертным газом. Не выключая газ, устанавливают потенциал минус 0,2 В и проводят электронакопление селена фиксированное время (60-300 с). По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,20 В до минус 1,20 В. Останавливают потенциал при минус 1,20 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 – 30 с. Устанавливают потенциал плюс 0,05 В для частичного растворения ртути с поверхности электрода. Операции электронакопления из фонового электролита при потенциале равном минус 0,2 В и электрорастворения до минус 1,2 В повторяют 2 -3 раза.

При наличии на вольтамперограмме пиков - аналитических сигналов селена (потенциал пика равен (минус 0,70 ± 0,05) В) высотой менее

2 мм (либо отсутствие их) раствор фонового электролита считают чистым и электрод пригодным к работе.

10.4.2.2 Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольным пробам селена

После приготовления ртутно-графитового электрода рекомендуется проверить работу электрода по контрольным пробам селена. Для этого выполняют следующие операции:

В проверенный по 10.4.2.1 раствор фонового электролита вносят 0,02 $см^3$ аттестованной смеси АС-1 селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию селена, равную 0,02 $мг/дм^3$, и он будет являться контрольной пробой селена.

Помещают стаканчик с контрольной пробой селена в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 10.4.2.1 при времени электролиза 120 с. Измеряют высоты аналитических сигналов катодного пика селена от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика в равен (минус 0,70 ±0,05) В. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений ($I_{1К}$) .

В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку АС-1 селена. Проводят измерение в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала селена с добавкой АС ($I_{2К}$)

Рассчитывают концентрацию ($X_К$) селена в контрольной пробе по формуле:

$$X_К = \frac{I_{1К} \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_{2К} - I_{1К}) \cdot V_К} \quad , \qquad (1)$$

полагая: $C_Д$= 10 $мг/дм^3$, $V_Д$= 0,02 $см^3$, $V_К$ = 10,0 $см^3$.

Если полученное значение концентрации селена ($X_К$) отличается от контрольного значения, равного 0,02 $мг/дм^3$ не более, чем на 10 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к измерениям пробы.

Если полученное значение концентрации ($X_К$) отличается от контрольного (0,02 $мг/дм^3$) более, чем на 10 %, то операции по 10.4.2.1 – 10.4.2.2 повторяют со свежим раствором фонового электролита, а рабочий электрод зачищают на фильтровальной бумаге и ополаскивают бидистиллированной водой.

10.4.2.3. ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

Стаканчик с подготовленной (по 10.2) пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

Опускают в раствор индикаторный электрод (катод), электрод сравнения (анод) и вспомогательный электрод.

Включают инертный газ и пропускают его через испытуемый раствор в течение 180 с

Проводят процесс электронакопления селена из раствора пробы при потенциале минус 0,20 В в течение 120 с при перемешивании раствора инертным газом. По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,20 В до минус 1,20 В. Останавливают потенциал при минус 1,20 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с. Операции повторяют еще 2 -3 раза.

Измеряют высоту аналитического сигнала катодного пика селена от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика равен (минус 0,70 ± 0,05) В) с помощью мерительной линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1) .

Вносят добавку аттестованного раствора селена согласно таблице 5.

Проводят процесс электронакопления в тех же условиях. Операции повторяют еще 2 -3 раза.

Измеряют высоту аналитического сигнала катодного пика селена от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика равен (минус 0,70 ± 0,05) В) с помощью мерительной линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_2)

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При использовании вольтамперометрических анализаторов в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений каждой параллельной пробы и расчет массовой концентрации элемента в пробе (X) выполняет система сбора и обработки данных анализатора. Результаты измерений могут быть распечатаны на принтере, выведены на дисплей и сформированы в отчет.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов селена, а также расчет концентрации селена в анализируемой пробе проводят следующим образом:

11.1 Для определяемого элемента (селена) рассчитывают среднее (I_1) не менее чем из двух значений воспроизводимых аналитических сигналов (катодных токов), полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

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

11.2 Массовую концентрацию (X, мг/кг) селена в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_1 - I_2) \cdot m_{пр}} \quad (2)$$

где:

X_i - содержание селена в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ - концентрация АС селена, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

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

I_1 - величина аналитического сигнала селена в анализируемой пробе, единицы тока, мм;

I_2 - величина аналитического сигнала селена в пробе с добавкой, единицы тока, мм;

$m_{пр}$ - масса пробы, взятой для анализа, г.

11.3 Вычисления проводят по 11.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб, получая значения X_1 и X_2.

11.4 За результат измерения массовой концентрации селена в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений ($\overline{X}$), расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, мг/кг	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r*, мг/кг
От 0,01 до 0,03 включ.	$0,39 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{X}$
св. 0,03 до 1,0 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,32 \cdot \overline{X}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации селена

11.5 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах (Xmax -Xmin) 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 (Xmax -Xmin) больше r*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений.

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

12.2 Результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$(\overline{X} \pm \Delta_л)$, мг/кг, P=0.95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где

$\overline{X}$ - результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}. \qquad (3)$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$\Delta_п = 0{,}84 \cdot \Delta, \qquad (4)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными 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

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, мг/кг
От 0,01 до 0,03 включ.	$0,48 \cdot \overline{\overline{X}}$
св. 0,03 до 1,0 включ.	$0,36 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации селена, полученных в разных лабораториях.	

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

14.2. Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

14.2.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$Кк = | \overline{X}' - \overline{X} - C |, \quad (5)$$

где $\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации селена в пробе с известной добавкой - среднеарифметическое 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 селена 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 100 % от массовой концентрации селена в пробе без добавки.

14.2.3 Норматив контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}'}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \quad (6)$$

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

14.2.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$Кк \le Кд . \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

14.4 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния аналитических работ.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(Информационное)
Библиография

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

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

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

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

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

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

ИНСТРУКЦИЯ

выполнение измерений массовой концентрации селена в растворе подготовленной пробы продовольственного сырья и пищевых продуктов с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

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

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

В три чистых стаканчика вместимостью 15 – 20 $см^3$ вносят 10,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,6 – 0,8 $моль/дм^3$, 0,5 $см^3$ азотнокислой ртути концентрации 100 $мг/дм^3$ и 0,2 $см^3$ сернокислой меди концентрации 100 $мг/дм^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА. Опускают в раствор индикаторные электроды (графитовые), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Se катодный»**), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику.

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 [Селен катодный]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
✔	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	✔	✔
	Обработка раствора	0	0,000		-	✔	✔
✔	**Обработка электрода**	**10**	**-1,200**	**0,050**	-	✔	✔
✔	**Очистка электрода**	**30**	**-1,200**		-	✔	✔
✔	**Накопление**	**120**	**-0,200**		-	✔	✔
✔	**Успокоение**	**5**	**-0,200**				
✔	**Развертка**	**50мВ/с**	**-1,200**				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Импульсная**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**8** мВ			
Задержка 1	**15** %			
Задержка 2	**85** %			
Начало импульса	**1** %			
Окончание импульса	**50** %			
Амплитуда	**40** мВ			
Накопление	-			

Режим

Трасса	Раз-вертка	**Режим**	Элемент	Контроль
✔	Ячейка 1	*Число опытов* [**5**]	Фильтр **30**	
✔	Ячейка 2			
✔	Ячейка 3	Схема [**3-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	**Se**	**-0,700**	**100**	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**

	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %	Характеристика погрешности, σ, %
1	**Se**	**39**	**35**

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

Измерение фона. 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 определяемого элемента высотой более 0,001 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,001 мкА).

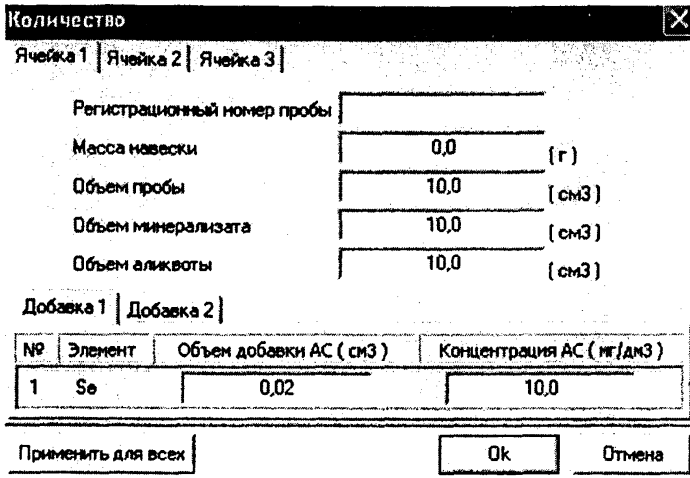
Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена. Вводят в чистые стаканчики, проверенные на чистоту, по 0,02 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$ (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

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»).

Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 $см^3$ той же концентрации. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично А.2.5.2.

Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе.

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



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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 20 %, ртутно-графитовые электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 20%, ртутно-графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операции .

Растворы с контрольной пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают; стаканчики промывают.

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

3 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «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 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки по 0,02 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$ (АС-1) или другой АС в зависимости от предполагаемой концентрации селена в пробе, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

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 добавки).

Вычисление массовых концентраций элемента. В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы

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

Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

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

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

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Филичкина О.Г. – н.с., научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ и ООО ВНПФ "ЮМХ";

Захарова Э.А. – к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ и ООО ВНПФ "ЮМХ";

Слепченко Г.Б. – с.н.с, к.х.н., зав.лаб. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ и ООО ВНПФ "ЮМХ";

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

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

Подписано к печати 13.06.06. Бумага офсетная.
Печать RISO. Тираж 50 экз. Заказ № 13-06-58
Центр ризографии и копирования. Ч/П Лебедева Е.А.
Св-во №13.476 от 17.10.2000 г., пр.Ленина, 41, оф. № 7.

gost.e-ecolog.ru