

«НПКФ АКВИЛОН»

МВИ ФР.1.31.2002. 00591

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ И
ЦИНКА В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

1 Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации кадмия, меди, свинца, цинка в пищевой продукции методом инверсионной вольтамперометрии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" совместно с Сергиево-Посадским Центром стандартизации и метрологии.

2. МВИ аттестована Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации № 167-97 от 03 декабря 1997г.

3. Методика прошла апробацию в ряде испытательных лабораторий ЦСМ, ЦГСЭН и предприятий перерабатывающей промышленности.

4. Регламентированный в МВИ метод инверсионной вольтамперометрии определения массовой концентрации кадмия, меди, свинца, цинка в пробах пищевого сырья и продукции может применяться в испытательных лабораториях Госсанэпиднадзора, Центров стандартизации и метрологии, лабораториях предприятий отрасли.

5. Держателем подлинника МВИ является “НПКФ АКВИЛОН”

МВИ считаются подлинниками при наличии печати разработчика.

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения держателя подлинника

тел./факс (095) 936 43 50; 936 20 74

Методика выполнения измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка в пробах пищевого сырья и пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации кадмия, меди, свинца, цинка в пробах пищевого сырья и пищевых продуктах.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка в пробах пищевого сырья и пищевых продуктах в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
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 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 215-73Е	Термометры лабораторные. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 1973-77	Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
ГОСТ 3760-77	Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773-78	Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147-74	Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165-78	Медь (II) серноокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4174-77	Цинк серноокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4217-77	Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4234-77	Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4328-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4456-75	Кадмий серноокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4520-78	Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 5072-79	Секундомеры. Технические условия
ГОСТ 5828- 86	Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5841-74	Гидразин серноокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 10652-73	Соль динатриевая этилендиамин-N ₁ ,N, N' N' ₁ -тетрауксусной кислоты 2- водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929-76	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14261-77	Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19908-80	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75	Калий марганцевокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25363-80	Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 26927-94	Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути
ГОСТ 26929-94	Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов.

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 Р 1.12-88	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
СанПиН 2.3.2.560-96	Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов
МУК 4.1.985-00	Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки.
МУК 4.1.986-00	Методика выполнения измерений массовой доли свинца и кадмия в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПиН 2.3.2.560-96.

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора от массовой концентрации определяемого в пробе элемента от и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме индикаторного электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее по тексту измерительного) электрода;
- электрохимическое накопление элементов на измерительном электроде;

-электрорастворение накопленных элементов при развертке потенциала при заданных режимах.

Измерение массовой концентрации элементов в растворах проб определяют «методом стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой. Метод стандартных добавок включает регистрирование вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений серии следующих растворов: 1) фонового электролита (фон);

2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят добавки растворов измеряемого иона, с известной концентрацией (рабочих растворов). Результат измерений рассчитывают сравнением величин аналитических сигналов полученных вольтамперограмм.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробах пищевого сырья и пищевых продуктов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1 Диапазоны и границы погрешности результатов измерений

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/кг	Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$
Кадмий	0,001 ÷ 1,0	32
Свинец	0,001 ÷ 1,0	28
Медь	0,001 ÷ 20,0	20
Цинк	0,01 ÷ 100,0	25

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344 с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный электрод; вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ $5 \cdot 10^{-5}$;

предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, % - не более 4.

6.2 ГСО состава водных растворов ионов металлов с аттестованным значением массовой концентрации ионов 1,0 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1% (при $P=0,95$) Например:

ГСО раствора ионов кадмия 5690 или 7472;

ГСО раствора ионов свинца 7012 или 7252;

ГСО раствора ионов цинка 8053 или 7227;

ГСО раствора ионов меди 7998 или 7226.

Допускается применение других ГСО с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

6.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности по ГОСТ 24104

6.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

6.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0

6.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см³; 50 см³; 100 см³; 500 см³; 1000 см³; цилиндры вместимостью 10 см³; 25 см³; 50 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³

6.7 Одноканальные пипетки переменного объема 5-100 мкл и 200-1000 мкл или аналогичные пипетки с погрешностью дозирования не более 2% по ГОСТ Р 50444

6.8 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры (40 - 150)⁰С

6.9 Аналитический автоклав МКП-04 или МКП-05 АНКОН - АТ-2 [1] или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры (200 - 1100)⁰С.

6.10 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165

6.11 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

6.12 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см³ по ГОСТ 25336

6.13 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см³ фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

6.14 Воронки фильтрующие ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-312 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336

6.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

6.16 Эксикатор по ГОСТ 25336

6.17 Штатив химический лабораторный

6.18 Магния оксид, ГОСТ 4526.

- 6.19 Магний азотнокислый, 6-водный, ГОСТ 11088.
- 6.20 Калий хлористый по ГОСТ 4234
- 6.21 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$)
- 6.22 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300
- 6.23 Кислота серная по ГОСТ 4204
- 6.24 Кислота соляная по ГОСТ 14261 ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$)
- 6.25 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929
- 6.26 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная по ГОСТ 4520

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

7. ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ К ИЗМЕРЕНИЯМ

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора, подготовку проб.

7.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз - дистиллированной водой ГОСТ 6709, а затем трижды - бидистиллированной водой.

При выполнении измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка, непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М

7,6 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,37 \text{ г/см}^3$) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М

82,5 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.3 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) концентрации 0,01М

0,343 г ртути (II) азотнокислой взвешивают с погрешностью не более 0,001г растворяют в 50 см³ 0,1М азотной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

7.2.4 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вносят 50 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М, затем пипеткой вносят 10 см³ раствора азотнокислой ртути концентрации 0,01М и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

7.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия.

Для заполнения электрода сравнения готовят 100 см³ насыщенного раствора хлористого в бидистиллированной воде.

7.2.6 Приготовление исходных растворов (кадмия, свинца, цинка, меди) массовой концентрации 100,0 мг/дм³

Растворы готовят отдельно из каждого ГСО. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения основных растворов - 1 год.

7.2.7 Приготовление рабочих растворов-добавок ионов кадмия, свинца, цинка, меди массовой концентрации 10,0 мг/дм³.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента разбавлением дистиллированной водой соответствующих исходных растворов, приготовленных по 7.2.6. Вместимости мерных колб, массовые концентрации исходных и рабочих растворов, сроки хранения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Приготовление рабочих растворов ионов кадмия, свинца, цинка, меди.

Массовая концентрация исходного раствора, мг/ дм ³	Объем раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, см ³	Массовая концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней

7.2.8 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов по 7.2.1-7.2.5 - 6 месяцев.

7.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным углеситаловым электродом АКУ-1, электродом сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы и вспомогательным электродом-стеклоуглеродным тиглем) подготавливают к работе в

соответствии с руководством по эксплуатации прибора, проверяют чистоту электрохимической ячейки по растворам измеряемых элементов и работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия.

Категорически запрещается включать электрохимическую ячейку и выполнять измерения при отсутствии или неисправности электрода сравнения!

7.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверку ячейки на чистоту выполняют путем регистрации вольтамперограмм раствора фонового электролита (вольтамперограммы 1) и того же раствора с добавкой рабочих растворов определяемых элементов (вольтамперограммы 2). Регистрацию вольтамперограмм (1) и (2) каждого элемента обязательно выполняют при одних и тех же значениях параметров измерений.

В стеклоуглеродный тигель пипеткой помещают 20 см^3 раствора фонового электролита и последовательно регистрируют вольтамперограммы фонового электролита (1) для каждого элемента.

Затем в стеклоуглеродный тигель добавляют одноканальной пипеткой переменного объема по 20 мкл рабочего раствора каждого анализируемого элемента с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$ и регистрируют вольтамперограммы растворов с добавкой (2).

Идентифицируют положение аналитических пиков каждого элемента на вольтамперограммах (2) в соответствии с ориентировочным значениям, приведенным в таблицах 3-5. Отсутствие на вольтамперограмме (1) пиков соответствующих элементов свидетельствует о чистоте ячейки. **Операция является обязательной.**

7.3.3 Измерение массовой концентрации каждого элемента в пробе включает регистрацию 2-3 вольтамперограмм каждого раствора серии (фоновый электролит – проба - проба с добавками рабочих растворов).

Операции измерений выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации соответствующей модели анализатора при значениях параметров, приведенных в таблицах 3-5.

При регистрации вольтамперограмм параметры измерений, помеченные в таблицах значком «*»: значение диапазона тока, время очистки и время накопления, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, т.к. они являются функцией концентрации элемента в пробе.

Например: при низких значениях массовой концентрации определяемых элементов возможно увеличение времени накопления (с последующим соответствующим увеличением времени электрохимической очистки измерительного электрода).

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Для анализаторов АКВ-07МК и модели АКВ-07* в комплектации с компьютером параметры устанавливаются автоматически при выборе соответствующего пункта меню программного обеспечения.

Все вольтамперограммы и условия и параметры измерений выводятся на дисплей компьютера и записываются в системе сбора и обработки данных. Расчет массовой концентрации элемента в измеряемых растворах и пробах выполняет программа сбора и обработки данных после идентификации положения пиков каждого определяемого элемента в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблицах.

*Примечание. Для моделей анализаторов вольтамперометрических АКВ-07 в комплектации с самописцем соблюдают последовательность операций, приведенную в руководстве по эксплуатации, а параметры измерений устанавливают в соответствии с таблицами соответствующего раздела настоящей МВИ.

7.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора выполняют по рабочим растворам кадмия с массовой концентрацией 0,010 (А) и 0,020 (Б) мг/дм³.

б). Вольтамперограммы серии растворов (фоновый электролит и рабочих растворов кадмия) регистрируют, выполняя операции в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

в). Относительная погрешность измеренного значения массовой концентрации раствора (А) не должна превышать 15%.

7.4 Отбор проб.

Отбор, консервация и хранение проб продукции проводятся в соответствии с ГОСТ, ТУ и другой нормативной документацией, регламентирующей отбор проб конкретных видов продукции.

При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

7.5 Подготовка проб

7.5.1 Подготовку проб к анализу выполняют методом мокрой минерализации в

герметично замкнутых системах (аналитических автоклавах) по МУК 4.1.985. Масса пробы для каждого вида анализируемой продукции не должна превышать величины, приведенной в МУК 4.1.985. К анализу готовят две параллельные пробы.

Допускается подготовка проб к анализу по ГОСТ 26929 или МУК 4.1.986 методом сухой или мокрой минерализации (в открытых системах). Переведение золы в раствор выполняют в соответствии с 7.5.2-7.5.3

7.5.2 Полученный минерализат небольшими порциями бидистиллированной водой количественно переносят в фарфоровую чашку и упаривают, не допуская разбрызгивания, до состояния «влажных солей». Остаток должен иметь белый или слегка окрашенный цвет без темных включений.

7.5.3 «Влажные соли» растворяют в 1 см³ 1М соляной кислоты и 2 см³ раствора фоновго электролита и количественно раствором фоновго электролита переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³, доводят до метки и перемешивают. Для лучшего растворения «влажных солей» чашку можно подогреть.

В случае, если содержание какого-либо элемента в пробе, подготовленной для анализа находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение массы пробы.

7.5.4 Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции по 7.5 кроме взятия навески.

8 ПОРЯДОК ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	- 20...35
Атмосферное давление, кПа	- 84-101,7 (760 ± 30 мм рт.ст.)

Относительная влажность воздуха, %	- 65 ± 15
------------------------------------	-----------

Частота питающей сети, Гц	- 50 ± 0,5
---------------------------	------------

Напряжение питания в сети, В	- 220 ± 22
------------------------------	------------

8.2 Измерения массовой концентрации элементов выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы с известной массовой концентрацией элемента. Массовую концентрацию и объемы рабочих растворов (добавки) определяемого элемента подбирают для каждой пробы таким образом, чтобы

после введения добавки высота аналитического пика на вольтамперограммах каждого элемента увеличивалась в 1,5 - 3 раза, при этом объем добавок не должен превышать 10% объема измеряемой пробы.

Примечание. Объемы, концентрация рабочих растворов, количество добавок регистрируются в программе анализаторов с компьютером; для анализаторов в комплектации с самописцем - в рабочем журнале.

8.3 В процессе работы обязательно выполняют периодическую проверку электрохимической ячейки на чистоту по 7.3.2. В случае загрязнения ячейки выполняют очистку по 8.7.

8.4 Регистрация вольтамперограмм кадмия и свинца

8.4.1 Регистрирование вольтамперограмм раствора фоновых электролитов (фона).

В стеклоглеродный тигель помещают 20 см³ раствора фоновых электролитов, закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 7.3.3 при параметрах измерений кадмия, свинца (таблица 3), цинка (таблица 4) и меди (таблица 5).

8.4.2 Регистрирование вольтамперограмм пробы.

В стеклоглеродный тигель помещают раствор пробы, подготовленной к измерениям по 7.5, закрепляют его на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы кадмия и свинца по 8.4.1.

Таблица 3 - Параметры измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца

Наименование иона	Cd	Pb
Тип измерительного электрода	углеситаловый	
Направление развертки	Положительное	
Потенциал очистки электрода, В	0	
*Время очистки, с	60	
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50	
Потенциал накопления, В	- 1,3	- 1,3
Амплитуда развертки, В	1,4	1,4
*Время накопления, с	60	
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,7	- 0,4
*Диапазон тока для моделей:	АКВ-07МК-1000x4;	АКВ-07-100x4
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ		

Значения параметров измерений, помеченных в таблице 3 значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации

соответствующей модели анализатора. При этом время электрохимической очистки измерительного электрода обязательно равно времени накопления.

8.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочих растворов кадмия и свинца.

После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят последовательно добавки рабочих растворов ионов кадмия и свинца регистрируют вольтамперограммы по 8.4.2.

Объем добавок рабочих растворов устанавливают экспериментально с учетом требований 8.2. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 3.

Изменение какого-либо параметра измерений хотя бы одного из растворов серии 8.4.1-8.4.3 для любого элемента требует обязательного повторения измерений всей серии для этого элемента при вновь установленных параметрах

8.5.1 Регистрация вольтамперограмм цинка в пробе.

В мерную пробирку вместимостью 20 см³ при помощи пипетки помещают 2-5 см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям по 7.2, добавляют раствор фонового электролита, перемешивают. Полученный раствор переносят в стеклоуглеродный тигель, который закрепляют на подставке анализатора и выполняют измерения.

Вольтамперограммы цинка регистрируют выполняя операции по 7.3.3 при параметрах, приведенных в таблице 4.

8.5.2 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочего раствора цинка.

После регистрации вольтамперограмм пробы по 8.5 в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора цинка, с учетом требований 8.2 и регистрируют вольтамперограммы по 8.5.1. Идентифицируют аналитический пик цинка в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 4.

8.5.3 При изменении значений параметров регистрации вольтамперограмм цинка в пробе по 8.5.1 и/или пробе с добавкой по 8.5.2 обязательно повторение регистрации вольтамперограмм всей серии растворов, в т.ч. раствора фонового электролита 8.4.1 при вновь установленных параметрах.

Таблица 4- Параметры измерений массовой концентрации ионов цинка

Наименование иона	Zn
Тип измерительного электрода	углеситаловый
Направление развертки	Положительное
Потенциал очистки электрода, В	0
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 1,3
Амплитуда развертки, В	1,4
*Время накопления, с	60
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 1,0
*Диапазон тока для моделей:	АКВ-07МК-1000х4; АКВ-07-100х4
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

8.6.1 Регистрацию вольтамперограмм меди в пробе выполняют после регистрации вольтамперограмм цинка в пробе с добавкой по 8.5.2 при параметрах, указанных в таблице 5.

Таблица 5- Параметры измерений массовой концентрации ионов меди

Наименование иона	Cu
Тип измерительного электрода	углеситаловый
Направление развертки	Положительное
Потенциал очистки электрода, В	0
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 0,9
Амплитуда развертки, В	1,10
*Время накопления, с	60
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,05
*Диапазон тока для моделей:	АКВ-07МК-1000х4; АКВ-07-100х4
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50мВ	

Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком «*» при регистрации вольтамперограмм, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

8.6.2 Регистрация вольтамперограмм меди в пробе с добавками рабочих растворов.

После измерений по 8.6.1 в пробу одноканальной пипеткой переменного объема вводят добавки рабочих растворов меди, с учетом требований 8.2 и регистрируют вольтамперограммы по 8.6.1. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента.

Примечание. Массовую концентрацию меди в присутствии цинка измеряют при соотношении меди к цинку не более 1:2.

8.6.3 При изменении значений параметров регистрации вольтамперограмм меди какого-либо раствора серии обязательно повторение регистрации вольтамперограмм растворов всей серии, в т.ч. раствора фонового электролита при вновь установленных значениях.

8.7 Очистка электродов.

По окончании работы:

-вспомогательные и измерительный электроды тщательно промывают бидистиллированной водой;

-измерительный электрод очищают механически сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной спиртом этиловым. При необходимости измерительный электрод шлифуют окисью алюминия, затем промывают бидистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой;

-электрод сравнения ополаскивают бидистиллированной водой и помещают в емкость с насыщенным раствором хлористого калия.

8.8 Регистрация результатов измерений

Результаты и параметры измерений каждой параллельной пробы (X_1 и X_2) записываются в системе сбора и обработки данных анализатора и могут быть выведены на дисплей и/или принтер, а также сформированы в отчеты.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Обработку результатов измерений пробы (X_1 и X_2) и расчет массовой концентрации элемента в пробе \bar{X}_{cp} выполняет система сбора и обработки данных

анализатора. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение из результатов двух параллельных измерений (\bar{X}_{cp}) при условии, что расхождение между X_1 и X_2 не превышает норматива контроля сходимости результатов параллельных измерений, значения которых приведены в таблице 6.

9.2 Оформление результатов измерений

Массовую концентрацию элемента в пробе X , мг/кг, вычисляют по формуле:

$$X = \bar{X}_{cp} - X_0,$$

где X_0 - массовая концентрация элемента в «холостой» пробе.

Результаты измерений представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/кг},$$

где Δ - границы абсолютной погрешности измерений, мг/кг

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \cdot \bar{X}_{cp} / 100$,

где δ - границы относительной погрешности измерений массовой концентрации анализируемого элемента в %, приведенные в таблице 1.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно приложению А.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости) и расхождение между результатами измерений одной и той же пробы, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должно превышать значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/кг (млн ⁻¹)	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0.95)	
		Воспроизводимость, D (m=2)	Сходимость, d (n=2)
Кадмий	0,001 – 1,0	45	15
Свинец	0,001 – 1,0	40	21
Цинк	0,01 – 100,0	35	14
Медь	0,001 – 20,0	25	10

11 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший нормативную документацию на анализатор и уложившийся в нормативы оперативного контроля сходимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 3).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01d,$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2 Контроль воспроизводимости

В.2.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы продукции. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т.д.). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений (\bar{X}_1 и \bar{X}_2), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости $-D$ (таблица 3). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 | \leq D,$$

где X_1 и X_2 среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

$$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{\bar{X}} \quad (\bar{\bar{X}} - \text{среднее арифметическое значение результатов измерения } \bar{X}_1 \text{ и } \bar{X}_2).$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже одного раза в месяц

для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но разных условиях, и не реже одного раза в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

В.3 Контроль погрешности результатов измерений

В.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

В.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются ГСО состава водных растворов ионов элементов либо ГСО.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля X и аттестованным значением массовой концентрации $- C$, с нормативом оперативного контроля точности K .

При $P=0,95$ $K=\Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |X - C| \leq K,$$

где $K=\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$.

Значения δ приведены в таблице 3.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

В.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

В.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой X' , в пробе продукции без добавки X и значения добавки C , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

В.3.2.2 Образцами для контроля являются реальные пробы продукции. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен

соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам: при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90)

$$K_{д} = 0,84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

при проведении внешнего контроля (P=0,95)

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

где $\Delta \bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \cdot \delta_x \cdot \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в табл. 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_d$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.