

«НПКФ АКВИЛОН»

МВИ № ФР.1.31.2002.00593

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА И РТУТИ В
КОРМАХ, ПРОДУКЦИИ КОМБИКОРМОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ МЕТОДОМ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

1 Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках методом инверсионной вольтамперометрии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" совместно с Сергиево-Посадским и Центром стандартизации и метрологии.

2. МВИ аттестована Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии и зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Свидетельство о метрологической аттестации № 6-99 от 28 декабря 1999 г

3. Методика прошла апробацию в ряде испытательных лабораторий ЦГСЭН, станций агрохимического обслуживания, научно-исследовательских институтах.

4. Регламентированный в МВИ метод инверсионной вольтамперометрии определения мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках 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 ионов мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках методом инверсионной вольтамперометрии

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках. Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках 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 ^o 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 марганцевоокислый. 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
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 спектроскопии.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

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 мышьяка и ртути в кормах, продукции комбикормовой промышленности и кормовых добавках с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/кг, мг/дм ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta, \%$ ($P=0,95$)
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	30
	св. 0,01	25
ртуть	0,0001-0,001	30
	св. 0,001	18

6. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

6.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

6.1.1 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.

6.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов мышьяка 7344;

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

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

6.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

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

6.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см^3 ; 50 см^3 ; 100 см^3 ; 500 см^3 ; 1000 см^3 ; цилиндры вместимостью 10 см^3 ; 25 см^3 ; 50 см^3 ; пробирки мерные вместимостью 10 см^3 ; 15 см^3 ; 20 см^3

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

6.1.8 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры ($40 - 150$) $^{\circ}\text{C}$

6.1.9 Аналитический автоклав МКП-04 или МКП-05 АНКОН - АТ-2 [1] или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры ($200 - 1100$) $^{\circ}\text{C}$.

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

6.1.11 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

6.1.12 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см^3 по ГОСТ 25336

6.1.13 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см^3 фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

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

6.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

6.1.16 Эксикатор по ГОСТ 25336

6.1.17 Штатив химический лабораторный

6.1.18 Калий хлористый по ГОСТ 4234

6.1.19 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$)

6.1.20 Спирт этиловый ректифицированный, технический по ГОСТ 18300

6.1.21 Кислота серная по ГОСТ 4204

6.1.22 Кислота соляная по ГОСТ 14261 ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$)

6.1.23 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929

6.1.24 Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841, чда.

6.1.25 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты

2- водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч.

или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч.,

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

6.2 Порядок подготовки к измерениям

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

6.2.1 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 непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

6.2.2 Приготовление растворов

6.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 2 М

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают немного бидистиллированной воды и осторожно приливают 165 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$). Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки бидистиллированной водой.

6.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1 М

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

6.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора гидразина серноокислого.

В стакан, емкостью 200 см^3 цилиндром наливают 100 см^3 бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см^3 концентрированной серной кислоты ($d=1,83 \text{ г/см}^3$) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин серноокислый, растворяя его до получения насыщенного раствора.

6.2.2.4 Приготовление 0,1 М раствора трилона Б

9,3 г соли динатриевой этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

6.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения).

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

6.2.2.6 Приготовление рабочего раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³.

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 насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 6.2.2.3.

Перед применением раствор выдерживают не менее суток. Срок хранения – 30 дней.

6.2.2.7 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов по 6.2.2.1-6.2.2.5 - 6 месяцев.

6.3 Подготовка анализатора к измерениям

6.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным электродом АКУ-2, 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 мышьяка и работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия.

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

6.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверка чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.

Готовят пробу для регистрации фона: в фарфоровую чашку пипеткой помещают 1-5 см³ бидистиллированной воды, добавляют 2 см³ раствора гидразина сернокислого по 6.2.2.3, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см³ раствора трилона Б, приготовленного по 6.2.2.4, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью

20 см³. Полученный раствор переносят в стеклоуглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы (1) при параметрах, указанных в таблице 2.

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют по 20 мкл рабочих растворов ионов мышьяка, регистрируют вольтамперограммы (2) при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик мышьяка в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 2.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих мышьяку, свидетельствует о чистоте ячейки.

Таблица 2 - Параметры измерений массовой концентрации ионов мышьяка

Наименование иона	As
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	Положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 05
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,0
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,15
*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК-100x1; АКВ-07МК-100x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

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

Операций измерений выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации соответствующей модели анализатора при значениях параметров, приведенных в таблице 2.

При регистрации вольтамперограмм параметры измерений, помеченные в таблицах значком «*» 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 ориентировочным значением, приведенным в таблице 2.

*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.

6.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора с установленным углеситаловым электродом АКУ-1 выполняют раствором кадмия, массовая концентрация которых должна различаться не менее, чем в 1,5 раза в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

6.4 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.

6.5 Подготовка проб

6.5.1 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.

Содержимое реакционной емкости небольшими порциями бидистиллированной водой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³.

6.5.2 Пипеткой отбирают 2-5 см³ минерализата раствора помещают в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей».

6.5.3 Остаток «влажных солей» равномерно смачивают 3 каплями

концентрированной серной кислоты, добавляют 0,1 г гидразина сернокислого, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см³ раствора динатриевой соли этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) концентрации 0,1 М, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см³. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой.

В случае, если содержание мышьяка 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 мышьяка в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема аликвоты пробы или массы.

Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции по 6.5 кроме взятия навески.

Допускается минерализация проб по ГОСТ 26929 или МУК 4.1.986 методом сухой или мокрой минерализации (в открытых системах) и дальнейшей подготовкой пробы к измерениям по 6.5.3.

6.6 Порядок измерений

6.6.1 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	- 20...35
Атмосферное давление, кПа	- 84-101,6 (760 ± 30 мм рт.ст.)
Относительная влажность воздуха, %	- 65 ± 15
Частота питающей сети, Гц	- 50 ± 0,5
Напряжение питания в сети, В	- 220 ± 22

6.6.2 Измерения массовой концентрации элементов в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы. Массовую концентрацию и объемы рабочего раствора (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 суммарный объем добавок не должен превышать 10% объема измеряемой пробы.

В процессе работы перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки. При регистрации вольтамперограмм следующей серии растворов рекомендуется проводить очистку электродов.

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

6.6.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фона.

Раствор для регистрации вольтамперограмм фона готовят по 6.3.2, помещают его в стеклоуглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы по 6.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 2.

6.6.3.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В стеклоуглеродный тигель переносят пробу, подготовленную к измерениям по 6.5 и регистрируют вольтамперограммы по 6.6.3.1 при тех же параметрах измерений.

Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком «*», при регистрации вольтамперограмм могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. Время электрохимической очистки электрода должно соответствовать времени накопления

6.6.3.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограмм пробы по 6.6.3.2 в стеклоуглеродный тигель вносят одноканальной пипеткой переменного объема рабочий раствор ионов мышьяка с учетом требований 6.6.2 и регистрируют вольтамперограммы по 6.6.3.2 при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с таблицей 2.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 6.6.3.1-6.6.3.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

6.6.4 Очистка электродов включает

- электрохимическую очистку после регистрации каждой вольтамперограммы;
- очистку раствором соляной кислоты концентрации 2М;
- механическую очистку торца электродов острым лезвием бритвы.

6.6.5 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.

6.7 Обработка результатов измерений

6.7.1 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 3.

6.7.2 Правила оформления результатов измерений

Массовую концентрацию элемента в пробе продукции 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.

6.8 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

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 3.

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

Таблица 3 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/кг, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
		Сходимость, d (n=2)	Воспроизводимость, D (m=2)
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	19	39
	св. 0,01	14	33

ртуть	0,0001-0,001	25	39
	св. 0,001	19	25

7. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ.

7.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

7.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по 6.1.1

7.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов ртути 7343.

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

7.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 6.1.3-6.1.23

7.1.4 Кислота хлорная, х.ч. по ТУ 6-09-2878

7.2 Порядок подготовки к измерениям по 6.2

7.2.1 При измерении массовой концентрации ртути к чистоте посуды предъявляются высокие требования. Рекомендуется иметь отдельный комплект посуды.

7.2.2 Приготовление растворов

7.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,1М

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят $8,5 \text{ см}^3$ концентрированной ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.2 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 10 см^3 хлорной кислоты ($d=1,50-1,51 \text{ г/см}^3$) и 30 см^3 0,1М соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 6.2.2.5.

7.2.2.4 Приготовление исходного раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути $100,0 \text{ мг/дм}^3$

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, $5,0 \text{ см}^3$ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.5 Приготовление рабочих растворов ионов ртути массовой концентрацией 0, 1- $10,0 \text{ мг/дм}^3$ (растворов добавок)

Рабочий раствор с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 готовят разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой, остальные рабочие растворы готовят методом последовательного разбавления раствором фонового электролита в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 - Приготовление рабочих растворов ионов ртути.

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
10	5	50	1,0*	Готовят в день определения
1	5	50	0,1*	

* растворы, наиболее часто используемые для добавок.

7.2.2.6 Все растворы хранят по 6.2.2.7.

7.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 6.2.2

Примечание. Для анализа проб на содержание ртути рекомендуется использовать отдельный комплект электродов (вспомогательного, измерительного и сравнения) и посуды.

7.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Проверка чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы между регистрацией вольтамперограмм серий растворов.

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограммы (1) по 6.3.3 при параметрах измерений ртути в соответствии с таблицей 5.

Таблица 5 - Параметры измерений массовой концентрации ионов ртути

Наименование иона	Hg
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 0,25
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,25
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,7
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК - 1000x2; АКВ-07 - 1x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Затем в стеклоглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов ртути массовой концентрации 1 или 10 мг/дм³, регистрируют вольтамперограммы (2) при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 5.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих ртути, свидетельствует о чистоте ячейки.

7.3 Отбор проб по 6.4

7.4 Подготовка проб по 6.5

Из пробы, подготовленной по 6.5.1 пипеткой отбирают 5-10 см³ раствора помещают в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей». Остаток «влажных солей» раствором фонового электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят содержимое пробирки до метки.

В случае, если содержание ртути в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм, находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, минерализат разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание ртути в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема аликвоты минерализованной пробы, или увеличение массы пробы.

7.5 Порядок измерений

7.5.1 Условия измерений по 6.6.1

7.5.2. Измерения массовой концентрации ионов ртути в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок» по 6.6.2. Добавками являются рабочие растворы ионов ртути

В процессе работы перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки и при необходимости проводить очистку электродов по 6.6.4.

7.5.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоглеродный тигель ячейки помещают 20см³ раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограммы, выполняя операции по 6.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 5.

7.5.3.2 Регистрация вольтамперограмм пробы

В стеклоглеродный тигель помещают 20см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям и выполняют регистрируют вольтамперограммы по 7.5.3.1 при тех же параметрах.

Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком «*», при регистрации вольтамперограмм могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. Время электрохимической очистки электрода должно соответствовать времени накопления

Примечание 2. Время накопления (и соответственно время очистки) может быть увеличено до 900с.

7.5.3.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограммы пробы по 7.5.3.2 в стеклоуглеродный тигель вносят одноканальной пипеткой переменного объема рабочий раствор ионов ртути с учетом требований 6.6.2 и регистрируют вольтамперограммы. Идентифицируют аналитический пик ртути в соответствии с таблицей 5.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 7.5.3.1 - 7.5.3.3 требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Перед измерением последующей пробы обязательна тщательная очистка измерительного электрода.

7.5.4 Очистка электродов по 6.6.4

В случае, если после выполнения операций по очистке по 6.4.4 не улучшают чувствительности измерительного электрода выполняют дополнительную очистку, заливая концентрированной азотной кислотой стеклоуглеродный тигель и измерительный (золотой) электрод на 3 мин, после чего их тщательно отмывают водопроводной водой и многократно споласкивают бидистиллированной. Операции выполняют в вытяжном шкафу.

7.6 Регистрация результатов измерений по 6.6.5

7.7 Обработка результатов измерений по 6.7

7.8 Правила оформления результатов измерений по 6.7.2

7.9 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 6.8

8 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 среднееарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{X}$ (\bar{X} - среднее арифметическое значение результатов измерения \bar{X}_1 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 комплект ГСО 7818-2000 (4 образца) состава этилового спирта и водки.

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 контрольного 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)

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

при проведении внешнего контроля (P=0,95)

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

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 (δ_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:

$$K_k = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_{\text{д}}$$

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.

Обработка результатов измерений

при работе на анализаторе АКВ-07 в комплекте с самописцем.

1.1 При работе на анализаторе АКВ в комплекте с самописцем массовую концентрацию определяемого иона в пробе - C , мг/дм³, вычисляют по высоте аналитических пиков, измеренных на вольтамперограммах с помощью линейки с точностью до 1 мм.

1.2 За высоту аналитического пика определяемого иона в анализируемом растворе пробы принимают среднее арифметическое значение всех проведенных измерений.

1.3 Массовая концентрации определяемого иона в анализируемой пробе рассчитывается по формуле:

$$C = h \cdot C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 20 \text{ см}^3 / [(H-h) \cdot (20 \text{ см}^3 + \Sigma V_{ст}) \cdot V_{исх.}], \quad (1)$$

где C - массовая концентрация определяемого иона в анализируемой пробе, мг/дм³,

h - разность высоты пика определяемого иона в растворе пробы до добавки градуировочного раствора и высоты аналитического пика определяемого иона в контрольном “холостом” растворе (мм),

H - высота аналитического пика определяемого иона в растворе пробы после добавки градуировочного раствора (мм),

$C_{ст}$ - массовая концентрация определяемого иона добавленного раствора АС (мг/дм³),

$V_{ст}$ - объем добавленного градуировочного раствора (см³).

$\Sigma V_{ст}$ - общий объем добавленных градуировочных растворов определяемого иона на момент определения (см³).

$V_{исх.}$ - исходный объем анализируемой пробы, взятый для измерения (см³)

1.4 Вычисления выполнить двух параллельных анализируемой пробы.

1.5 За окончательный результат анализа (C) принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений C_{x1} и C_{x2} , если расхождение между ними не превышает значений норматива (d) оперативного контроля сходимости.

$$C_{x \text{ ср.}} = (C_{x1} + C_{x2}) / 2, \quad (2)$$