



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"МУК 4.1.1512-03. 4.1. Методы контроля.
Химические факторы.

Инверсионно-вольтамперометрическое
измерение концентрации ионов ртути в воде.
Методические указания"
(утв. Минздравом России 29.06.2003)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 24.09.2018

Источник публикации

М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003
Сборник методических указаний "Измерение массовой концентрации химических веществ методом инверсионной вольтамперометрии" (МУК 4.1.1500 - МУК 4.1.1516-03)

Примечание к документу

Документ включен в Перечень основных действующих нормативно-методических документов по методам лабораторного и инструментального контроля в системе государственного санитарно-эпидемиологического нормирования (Письмо Роспотребнадзора от 02.12.2008 N 01/14262-8-32).

Документ введен в действие с 30 июня 2003 года.

Название документа

"МУК 4.1.1512-03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы.
Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов ртути в воде. Методические указания"
(утв. Минздравом России 29.06.2003)

Утверждаю
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г.ОНИЩЕНКО
29 июня 2003 года

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ
ИОНОВ РТУТИ В ВОДЕ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
МУК 4.1.1512-03

Дата введения
30 июня 2003 года

1. Разработаны Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (В.Б. Скачков, Н.С. Ластенко) и НПП "Техноаналит" (Ю.А. Иванов, Л.А. Хустенко, Б.Ф. Назаров, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, Г.Н. Носова, Т.П. Толмачева).
2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.
3. Утверждены 29.06.2003 и введены в действие 30.06.2003 Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации.
4. Введены впервые.

Предисловие

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) за последние 5 - 7 лет существенно укрепил свои позиции в повседневном рутинном анализе экологических и пищевых объектов. Высокая чувствительность, относительно небольшое время проведения анализов, хорошая адаптация к автоматизации и компьютеризации, сравнительно низкая стоимость оборудования делает ИВ конкурентоспособным и перспективным методом для проведения повседневных массовых анализов.

Томский политехнический университет является одним из основоположников метода ИВ и совместно с НПП "Техноаналит" постоянно занимается усовершенствованием средств реализации метода. Основными современными средствами реализации метода являются вольтамперометрический анализатор, программное обеспечение и методики анализа. К вспомогательным средствам относятся устройства пробоподготовки. Все эти средства реализации взаимосвязаны и определяют достоинства и недостатки ИВ-комплекса в целом. Аналитические возможности ВА-анализаторов, круг решаемых ими аналитических задач определяются количеством выполняемых на нем методик анализа. Но сущность самой методики анализа, особенно ее метрологические характеристики, зачастую определяются анализатором и программным обеспечением.

Включенные в сборник методики анализа разработаны на анализаторах серии ТА с программным обеспечением VALab-2000 и применением специализированной печи ПДП-18МП.

Анализаторы типа ТА имеют некоторые особенности. Это:

- встроенный ультрафиолетовый облучатель, позволяющий непосредственно в процессе анализа производить деструкцию органических веществ и удалять кислород из анализируемого раствора;

- способ перемешивания анализируемого раствора путем вибрации индикаторного электрода на частоте собственного механического резонанса со стабилизированной амплитудой;

- трехканальный датчик, позволяющий проводить одновременный анализ трех проб;

- анализаторы серии ТА управляются программным способом с помощью ПК, что позволяет автоматизировать настройку прибора и анализ, исключать промахи, гибко и оперативно расширять функциональные возможности прибора.

Вышеперечисленное привело к некоторой индивидуальности анализаторов серии ТА. Но это не исключает возможность их применения с другими вольтамперометрическими анализаторами при соответствующей адаптации высококвалифицированными специалистами.

Метод ИВ становится одним из основных методов анализа, используемых в испытательных лабораториях, и успешно применяется для определения следовых количеств различных металлов в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, растительность), пищевых продуктах, биологических тканях и жидкостях, лекарственных препаратах и других жизненно важных объектах.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) основан на получении и расшифровке вольтамперограмм, представляющих собой зависимость тока от поляризующего напряжения.

Аналитическое определение элементов в методе ИВ состоит из двух стадий:

- предварительное электролитическое концентрирование в объеме или на поверхности индикаторного электрода при заданном потенциале и перемешивании раствора;

- последующее растворение концентрата элемента при изменяющемся потенциале с регистрацией тока растворения (вольтамперограммы). При этом аналитический сигнал получают в виде пика тока анодного растворения.

Потенциал пика является при определенных условиях стандартной величиной и идентифицирует элемент. Высота пика - максимальный ток растворения - пропорциональна концентрации определяемого элемента, что позволяет использовать ИВ как метод количественного анализа.

В методе ИВ применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка содержит индикаторный электрод и электрод сравнения. В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный или каломельный электрод. Потенциал этих электродов остается постоянным при протекании тока (неполяризующийся электрод). Из-за простоты конструкции наиболее распространены хлорсеребряные электроды.

Таблица 1

ПОТЕНЦИАЛЫ АНОДНЫХ ПИКОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Потенциал пика, В	Фоновый электролит	Индикаторный электрод
Zn	$-(0,9 \pm 0,1)$	Муравьиная кислота	Ртутно-пленочный
Cd	$-(0,6 \pm 0,1)$		
Pb	$-(0,4 \pm 0,1)$		
Cu	$-(0,1 \pm 0,1)$		
Mn	$-(1,5 \pm 0,1)$	Na SO 2 3	

Hg	0,6 +/- 0,05	H ₂ SO ₄ + KCl	Золотоуглеродистый
As	0,05 +/- 0,05	Трилон Б	
As	0,2 +/- 0,05	Na ₂ SO ₃	

В качестве индикаторных электродов чаще всего применяют ртутно-пленочные, графитовые, золотоуглеродистые, стеклоуглеродные электроды.

Ртутно-пленочные электроды применяют для определения ионов металлов, хорошо растворимых в ртути: Zn, Cd, Pb, Cu, Sn, Mn, Bi, Sb. В этом случае регистрируют ток окисления металла из амальгамы.

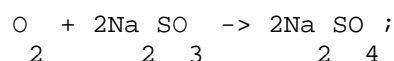
Золотоуглеродистый электрод применяют для определения мышьяка, ртути, которые концентрируются на поверхности электрода в виде соединений с золотом.

Трехэлектродная ячейка кроме указанных электродов содержит еще вспомогательный электрод, в качестве которого может использоваться хлорсеребряный электрод. Применение трехэлектродной ячейки позволяет избежать омических искажений (сдвиг потенциала и уменьшение высоты пика) аналитического сигнала и снизить требования к вспомогательному электроду. Это особенно актуально при определении Zn, Cd, Pb, Cu из-за сравнительно больших токов, протекающих при электролизе.

Методики ИВ-определения различных элементов обычно предполагают удаление растворенного кислорода из-за его электрохимической активности.

Существуют различные способы удаления кислорода из анализируемого раствора:

- насыщение раствора инертным газом (азотом, водородом, аргоном, гелием);
- химическое взаимодействие с восстановителем:



- фотохимический способ: ультрафиолетовое облучение растворов, содержащих карбоновые или оксикислоты.

Выбор конкретного способа устранения кислорода в каждой методике обусловлен значением pH фонового раствора, химическими и электрохимическими свойствами определяемых элементов, необходимостью определения нескольких ионов из одного раствора.

В настоящее время метод инверсионной вольтамперометрии успешно применяется для определения следовых количеств различных металлов в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, растительность), пищевых продуктах, биологических тканях и жидкостях, лекарственных препаратах и других жизненно важных объектах.

Назначение и область применения

Настоящие методические указания распространяются на пищевые продукты, продовольственное сырье, на питьевую, природную и сточную воду и устанавливают инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания в них токсичных элементов (цинка, кадмия, свинца, меди, мышьяка, ртути) с использованием анализаторов серии ТА.

Включенные в сборник методики метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе пробоподготовки.

Отбор проб проводят по НД на данный вид пищевой продукции, продовольственного сырья или воды.

Таблица 2

ДИАПАЗОНЫ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Объект анализа	Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/куб. дм)
Пищевые продукты и продовольственное сырье	Zn	от 0,5 до 100,0 вкл.
	Cd	от 0,0015 до 1,0 вкл.
	Pb	от 0,01 до 6,0 вкл.
	Cu	от 0,05 до 30,0 вкл.
Напитки алкогольные и безалкогольные	Zn	от 0,1 до 30,0 вкл.
	Cd	от 0,003 до 2,0 вкл.
	Pb	от 0,03 до 7,0 вкл.
	Cu	от 0,05 до 25,0 вкл.
Питьевая, природная и сточная вода	Zn	от 0,0005 до 0,1 вкл.
	Cd	от 0,0002 до 0,005 вкл.
	Pb	от 0,0002 до 0,05 вкл.
	Cu	от 0,0006 до 1,0 вкл.
Жиры, маргарины, масла	Zn	от 0,1 до 14,0 вкл.
	Cd	от 0,003 до 0,10 вкл.
	Pb	от 0,01 до 0,20 вкл.
	Cu	от 0,05 до 2,0 вкл.
Питьевая, природная и сточная вода	As	от 0,005 до 0,10 вкл.
Напитки алкогольные и безалкогольные	As	от 0,002 до 0,4 вкл.
Молоко и молочные продукты	As	от 0,004 до 1,0 вкл.
Рыба и рыбопродукты	As	от 0,03 до 10,0 вкл.
Питьевая и природная вода	Hg	от 0,00005 до 0,0010 вкл.
Сточная вода	Hg	от 0,0001 до 0,0040 вкл.
Рыба и рыбопродукты	Hg	от 0,03 до 10,0 вкл.

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа проб природной, питьевой и сточной воды для определения содержания ионов ртути методом

инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Диапазон массовых концентраций ртути составляет от 0,00005 до 0,004 мг/куб. дм включительно. Предельно допустимые концентрации ртути в воде приведены в табл. 1.

Таблица 1

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ВОДЕ

Вода	Концентрация, мг/куб. дм
Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	0,0005
Морские водоемы	0,0001
Сточная вода по бассейну стока центральной станции аэрации	0,001

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей приведенной в табл. 2, при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 2

ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРИ P = 0,95

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. дм	Характеристика погрешности, +/- дельта, %
Питьевая и природная вода	от 0,00005 до 0,0010 вкл.	24
Сточная вода	от 0,0001 до 0,0040 вкл.	30

2. Метод измерений

Методика включает в себя предварительную подготовку проб путем озонирования для окисления органических соединений и последующее измерение массовых концентраций ртути в подготовленной пробе методом инверсионной вольтамперометрии.

Сущность ИВ-методики определения ртути состоит в предварительном электронакоплении определяемого элемента в течение заданного времени на рабочем золотоуглеродистом электроде (реакция 1) и последующей регистрации процесса растворения накопленного на электроде элемента (реакция 2).



Возникающий в процессе растворения ток имеет форму пика, потенциал которого идентифицирует элемент, а максимальный ток пропорционален концентрации элемента. Потенциал максимума анодного тока (пика) ртути на фоне серной кислоты находится в интервале (0,60 +/- 0,05) В. Массовая концентрация ртути в пробе определяется методом добавок аттестованной смеси ртути.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический
ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером
Рабочий электрод - золотоуглеродистый
Электрод сравнения хлорсеребряный
Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20 куб. см

ТУ 4215-000-36304081-95

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 24104-88 с 1 июля 2002 года Постановлением Госстандарта России от 26.10.2001 N 439-ст введен в действие ГОСТ 24104-2001.

Весы аналитические ВЛА-200
ГОСТ 24104-88Е

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01 - 1,00 куб. см
ТУ 64-1-3329-81

Пипетки стеклянные вместимостью 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 куб. см
1 или 2 класса
ГОСТ 29169-91

КонсультантПлюс: примечание.

В официальном тексте документа, видимо, допущена опечатка: стандарт имеет номер ГОСТ 20292-74, а не ГОСТ 20292-80.

Посуда стеклянная лабораторная
ГОСТ 1770-74Е, 20292-80

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор
ТУ 61-1-721-79

Озонатор бытовой "Озонид"

Шкаф сушильный электрический 2И-151
Электроплитка
ГОСТ 14919-83

Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С, с погрешностью +/- 25 °С
Печь двухкамерная ПДП-18М
ТУ 3443-001-363040-81

Эксикатор
ГОСТ 25336-82

Щипцы тигельные

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

3.3. Материалы

Бумага фильтровальная
ГОСТ 12026-76

3.4. Реактивы

Стандартные образцы состава водных растворов ионов ртути (2+)	ГСО 7263-96
Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота серная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Вода бидистиллированная	ТУ 6-09-2502-77
Вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 куб. см концентрированной серной кислоты и 3 куб. см 3%-ного раствора перманганата калия на 1 куб. дм дистиллированной воды)	ГОСТ 6709-72
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Аммоний фтористый	
Калий хлористый, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Гидрокарбонат натрия (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2. При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

4.3. Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускается персонал, владеющий техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха (20 +/- 10) °С, атмосферном давлении 630 - 800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80%.

6.2. Выполнение измерений на анализаторе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную обработку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1. Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды (NaHCO₃), а затем азотной кислотой и, многократно, - бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1:1) азотной кислоте в течение 10 - 20 мин. Аналогичную обработку

кварцевых стаканчиков проводят после проведения анализа.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2. Приготовление растворов

Хлорид калия 1 М. В мерной колбе вместимостью 100,0 куб. см растворяют 7,46 г КСl бидистиллированной водой. Доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Перманганат калия 3%. В мерную колбу вместимостью 100,0 куб. см переносят 3,0 г $KMnO_4$ и доводят объем до метки

4

бидистиллированной водой.

Фторид аммония 1 М. Растворяют 1,85 г NH_4F бидистиллированной

4

водой в колбе объемом 50 куб. см и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор ртути ($C = 100$ мг/куб. дм). Растворяют 5,0 куб. см ГСО ртути ($C = 1000$ мг/куб. дм) и 0,5 куб. см концентрированной азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 50,0 куб. см и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Аттестованные смеси ртути ($C = 10,0; 1,0; 0,1$ мг/куб. дм). Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 куб. см; 25,0 куб. см и мерных пробирках емкостью 10,0 куб. см бидистиллированной водой согласно табл. 3. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3% отн.

Таблица 3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ РТУТИ

Концентрация исходного раствора, мг/куб. дм	Отбираемый объем, куб. см	Объем мерной посуды, куб. см	Концентрация приготовленного раствора, мг/куб. дм	Срок хранения, дней
100,0	2,50	25,0	10,00	30
10,0	2,50	25,0	1,00	5
1,00	1,00	10,0	0,10	1

7.3. Подготовка анализатора

7.3.1. Готовят анализатор ТА к выполнению измерений по паспорту на данный прибор. Устанавливают диапазон измерения токов +/- 2 мкА.

7.3.2. Готовят (если в каталоге нет) методику "Определение Hg в воде" с параметрами, приведенными ниже.

Метод измерения: постоянно-токовый.

Ячейка: двухэлектродная.

Потенциал пика ртути: 0,6 В.

Повторов в серии: 5.

Таблица 4

ПАРАМЕТРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств
			вибрация
Растворение	0,7	20	вкл.
Накопление	-0,55	120	вкл.
Успокоение	0,3	5	выкл.

Развертка: от 0,3 В до 0,75 В

Скорость развертки: 40 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

7.4. Приготовление электродов

Рабочий золотоуглеродистый электрод (ЗУЭ). Готовят поверхность углеродистого электрода, срезав скальпелем торец толщиной 0,3 - 0,5 мм и промыв бидистиллированной водой. Устанавливают в ячейку "А" анализатора ТА хлорсеребряный и углеродистый электроды, бюкс с раствором хлорида золота концентрации 500 мг/куб. дм.

Проводят накопление пленки золота, установив значение тока электролиза 0,05 мА; время электролиза - 30 с. После окончания электролиза ЗУЭ промывают бидистиллированной водой и хранят в сухом виде.

Хлорсеребряный электрод сравнения. Представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой AgCl, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором KCl. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе KCl для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором KCl не реже одного раза в неделю.

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

7.5. Отбор проб

Пробы воды отбирают в соответствии с ГОСТ 24481-80 в полиэтиленовые емкости, объемом 1000 куб. см, промытые предварительно соляной кислотой (1:1), водопроводной и бидистиллированной водой. Воду консервируют добавлением 1 куб. см химически чистой концентрированной азотной кислоты на 1000 куб. см пробы. Консервированные пробы устойчивы в течение 2 - 3 месяцев.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений проводят в четыре этапа: отмывка электрохимической ячейки; проверка на чистоту; озонирование пробы и измерение концентраций ртути. При необходимости проводят проверку работоспособности электродов методом "введено-найдено".

8.1. Отмывка электрохимической ячейки

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

8.1.1. Подготовленные по п. 7.4 золотоуглеродистые и хлорсеребряные электроды, стаканчики с 10 - 12 куб. см бидистиллированной воды устанавливают в анализатор. Пропускают озон в течение 20 - 30 с, содержимое стаканчиков выливают. Процедуру отмывки повторяют не менее трех раз.

8.2. Проверка электрохимической ячейки на чистоту

8.2.1. Загружают методику "Определение Hg".

8.2.2. В стаканчики вносят с помощью пипетки 10 куб. см бидистиллированной воды и проводят обработку озоном в течение 20 - 30 с, добавляют 0,02 куб. см разбавленной 1:1 серной кислоты и 0,02 куб. см калия хлористого 1 М. Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и регистрируют вольтамперограммы фона, установив максимальный масштаб вывода.

8.2.3. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик ртути. При наличии на вольтамперограммах сигнала ртути содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики ртути. При невозможности избавиться от пика ртути его измеряют и учитывают (при расчете включают "Учет фона").

8.3. Проверка работы электродов методом "введено-найдено"

Проверку электродов проводят:

- а) после нанесения пленки золота на поверхность электрода;
- б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допустимого;
- в) если высота пика ртути менее 1,5 нА от добавки 0,02 куб. см аттестованной смеси Hg концентрации 0,1 мг/куб. дм при времени накопления 120 с.

8.3.1. В кварцевые стаканчики с проверенным фоновым раствором по п. 8.2 добавляют по 0,02 куб. см аттестованной смеси Hg концентрации 0,1 мг/куб. дм. Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты - 10 куб. см, объем минерализата - 1 куб. см; масса навески - 1.

Регистрируют вольтамперограммы пробы. После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения повторяют. Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

8.3.2. Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация - 0,1 мг/куб. дм, объем - 0,02 куб. см. Вносят в каждую ячейку по 0,02 куб. см аттестованной смеси ртути концентрации 0,1 мг/куб. дм и регистрируют 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой.

8.3.3. Выполняют команду "Расчет". При наличии на вольтамперограммах фона пиков ртути, включают "Учет фона". Если полученные результаты входят в интервал 0,00015 - 0,00025 мг/куб. дм, то ЗУЭ готовы для работы.

Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25% (например, 0,00035 мг/куб. дм - полученная, 0,00020 мг/куб. дм - введенная), проверку ЗУЭ повторяют с новым фоновым раствором. В случае отрицательных результатов обновляют торцевую поверхность электрода срезанием слоя толщиной 0,3 - 0,5 мм и проводят накопление новой пленки золота.

8.4. Анализ подготовленной пробы

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.4.1. В проверенные на чистоту по п. 8.2 стаканчики вносят 10 куб. см анализируемой воды и проводят обработку озоном в течение 30 - 60 с, затем добавляют 0,02 куб. см разбавленной 1:1 серной кислоты и 0,02 куб. см калия хлористого концентрации 1 моль/куб. дм. Устанавливают параметры пробы:

объем аликвоты - 10 куб. см, объем минерализата - 1; масса навески - 1.

8.4.2. Регистрируют вольтамперограммы пробы, выбрав масштаб 0,005 - 0,010 мкА. Если высота пика ртути будет меньше 0,002 мкА (2 нА), то увеличивают время накопления.

В том случае, если в анализируемой воде концентрация железа превышает 1 мг/куб. дм, пик ртути искажен волной железа. Для устранения мешающего влияния железа, добавляют 0,05 - 0,1 куб. см фтористого аммония концентрации 1 мг/куб. дм и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы. Обработывают полученные вольтамперограммы.

8.4.3. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси ртути в каждую ячейку. Регистрируют вольтамперограммы пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50%), делают еще одну добавку, чтобы пики ртути выросли на 50 - 150%. При этом исправляют в таблице объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

8.4.4. Выполняют команду "Расчет". После измерения концентрации в пробах стаканчики и электроды каждой ячейки промывают обессоленной водой с озонированием.

8.4.5. При анализе воды проводят анализ "холостой" пробы. Подготовку и анализ "холостой" пробы проводят аналогично (п. п. 8.4.1 - 8.4.4), добавляя те же реактивы, в тех же количествах в 10 куб. см бидистиллированной воды. Концентрация ртути в "холостой" пробе не должна превышать 0,0002 мг/куб. дм, в противном случае реактивы и бидистиллированная вода не пригодны к работе. Концентрацию ртути в "холостой" пробе вычитают из средней концентрации ртути в пробе.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Концентрация ртути в каждой ячейке рассчитывается автоматически по формуле:

$$X = \frac{I_1 \times C \times V_d}{i \times (I_2 - I_1) \times V_{пр}}$$

где:

X - содержание ртути в анализируемой пробе, мг/куб. дм;

i

C - концентрация аттестованной смеси ртути, из которой

д

делается добавка к анализируемой пробе, мг/куб. дм;

V_д - объем добавки аттестованной смеси ртути, куб. см;

д

I₁ - величина пика ртути в анализируемой пробе, мкА;

1

I₂ - величина пика ртути в пробе с добавкой, мкА;

2

V_{пр} - объем пробы, взятой для анализа, куб. см

пр

9.2. При включенном параметре "Учет фона", при расчете концентраций, из высот пиков ртути в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика ртути в фоне.

9.3. В результате анализа получают три значения концентрации ртути. Условно будем считать два из них параллельными, а один - резервным.

Рассчитывают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений концентрации X' и X":

$$X = \frac{X' + X''}{2}$$

Определяют допустимое расхождение между параллельными определениями d , используя d , % из табл. 5:

$$d = 0,01 \times (d, \%) \times X, \text{ мг/куб. дм}$$

Таблица 5

ЗНАЧЕНИЯ НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ СЛУЧАЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОГРЕШНОСТИ (СХОДИМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ $P = 0,95$

Вода	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. дм	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D , % (для двух результатов измерений, $m = 2$)	Норматив оперативного контроля сходимости d , % (для двух результатов параллельных измерений, $n = 2$)
Питьевая и природная	от 0,00005 до 0,0010 вкл.	33	30
Сточная	от 0,0001 до 0,0040 вкл.	39	35

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допустимого: $|X' - X''| \leq d$, то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа.

В противном случае расчет повторяют, используя резервный результат анализа и один (более близкий к нему по значению) параллельный результат. Если расхождение между определениями превышает допустимое, повторяют анализ пробы.

9.4. Характеристика относительной погрешности измерения приведена в табл. 2.

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения концентрации элементов в двух параллельных пробах заносят в протокол по форме:

Протокол N
количественного химического анализа

1. Дата проведения анализа _____
2. Проба _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес лаборатории _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Шифр или N пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/куб. дм	Погрешность измерения, %
------------------	------------------------	--------------------------	--------------------------

--	--	--	--

11. Контроль погрешности методики выполнения измерений

11.1. Контроль сходимости результатов параллельных определений при анализе одной пробы проводят по двум параллельным результатам анализа, полученным в одинаковых условиях. Его проводят по п. 9.3 настоящих методических указаний.

Оперативный контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

11.2. Оперативный контроль воспроизводимости. Проводят по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях, X' и X'' . Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации, X :

$$X = \frac{\frac{X'}{a} + \frac{X''}{a}}{2}$$

Вычисляют допустимое расхождение между параллельными определениями D , используя значения D , % из табл. 5:

$$D = 0,01 \times (D, \%) \times X, \text{ мг/куб. дм}$$

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, не должно превышать допустимого:

$$\left| \frac{X'}{a} - \frac{X''}{a} \right| \leq D$$

В противном случае один результат или оба неверны, анализ повторяют. Контроль воспроизводимости также проводится при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

11.3. Контроль точности результатов анализа. Проводят по одному из двух вариантов.

11.3.1. В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов (ГСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов. Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, то образцами для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций. Добавку делают на самой ранней стадии (до пробоподготовки).

В этом случае расхождение между результатом анализа (X) стандартного образца или образца для контроля и аттестованным значением содержания элемента в нем ($C_{ат}$) не должно превышать значения норматива оперативного контроля погрешности (точности) :

$$\left| X - C_{ат} \right| \leq K$$

Значения норматива оперативного контроля точности (внутрилабораторного или внешнего) рассчитывают, используя значения K , % из табл. 6:

$$K = 0,01 \times (K, \%) \times X, \text{ мг/куб. дм}$$

Таблица 6

**ЗНАЧЕНИЯ НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ
ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КОНТРОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ**

Вода	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. дм	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности K, % (P = 0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности K, % (P = 0,90)
Питьевая и природная	от 0,00005 до 0,0010 вкл.	24	20
Сточная	от 0,0001 до 0,0040 вкл.	30	25

11.3.2. По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ГСО определяемого элемента. К добавке предъявляется ряд требований:

- добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии пробоподготовки и анализа;

- вводимая добавка должна содержать примерно такое же количество (концентрацию) определяемого элемента, что и анализируемая проба;

- проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций элемента.

Контроль проводят в этом случае по результатам анализов пробы (X) и пробы с добавкой (X_{пд}) определяемого элемента концентрации в исходную пробу. Разница между найденной (X_д = X_{пд} - X_п) и вводимой (C_д) концентрацией добавки по абсолютной величине при P = 0,90 не должна превышать значения норматива оперативного контроля K:

$$|X_{пд} - X_{п} - C_{д}| \leq K$$

Норматив оперативного контроля во всем диапазоне определяемых содержаний рассчитывают по формулам при проведении:

- внутрилабораторного контроля (P = 0,90):

$$K_1 = 0,84 \sqrt{(\Delta X_{пд})^2 + (\Delta X_{п})^2};$$

- внешнего контроля (P = 0,95):

$$K_1 = \sqrt{\frac{(\Delta x_{\text{пд}})^2}{\text{пд}} + (\Delta x_{\text{п}})^2},$$

где $\Delta x_{\text{пд}}$ ($\Delta x_{\text{п}}$) (мг/куб. дм) – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой (исходной пробе), рассчитывается по формулам:

$$\Delta x_{\text{пд}} = 0,01 \times \Delta x_{\text{п}} X_{\text{п}};$$

$$\Delta x_{\text{п}} = 0,01 \times \Delta x_{\text{п}} X_{\text{п}},$$

где:

$X_{\text{пд}}$ – содержание определяемого элемента в пробе с добавкой, мг/куб. дм;
 $X_{\text{п}}$ – содержание определяемого элемента в пробе, мг/куб. дм;
 $\Delta x_{\text{п}}$ – характеристика относительной погрешности.

Методические указания разработаны ООО "НПП Техноаналит", Томский политехнический университет.