



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"МУК 4.1.1513-03. 4.1. Методы контроля.
Химические факторы.

Инверсионно-вольтамперометрическое
измерение концентрации ионов хрома 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 - 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 4.1.1513-03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы.
Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов хрома 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 ХРОМА В ВОДЕ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
МУК 4.1.1513-03

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.

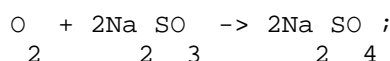
Золотоуглеродистый электрод применяют для определения мышьяка, ртути, которые концентрируются на поверхности электрода в виде соединений с золотом.

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 хрома (VI) методом инверсионной вольтамперометрии.

Диапазон массовых концентраций хрома составляет от 0,008 до 0,10 мг/куб. дм - для питьевых и природных вод, от 0,02 до 0,20 мг/куб. дм - для сточных вод.

Предельно допустимые концентрации хрома приведены в табл. 1.

Таблица 1

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА

Вода	Концентрация, мг/куб. дм
Вода централизованных систем питьевого водоснабжения	0,05
Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	0,05
Водные объекты, используемые для рыбохозяйственных целей	0,02

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей приведенной в табл. 2.

Таблица 2

ПРИПИСАННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРИ P = 0,95

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. дм	Характеристика погрешности, +/- дельта, %
Питьевая и природная вода	от 0,008 до 0,10 вкл.	46
Сточная вода	от 0,02 до 0,20 вкл.	46

2. Метод измерений

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа раствора пробы. Электроактивной формой является хром в степени окисления (6+); электронакопление проводят в форме $Cr(OH)_3$; аналитический сигнал получают в результате электрохимической реакции $Cr(3+) \rightarrow Cr(6+)$.

Из анализируемого раствора $Cr(6+)$ накапливают в виде $Cr(OH)_3$ на графитовом электроде в течение заданного времени накопления (1 - 10 мин.) при $E = -0,9$ В. Процесс электрорастворения $Cr(3+)$ с поверхности электрода проводят при линейном изменении потенциала в

положительную сторону до +0,9 В. Вольтамперограммы регистрируют в дифференциальном режиме. Пик хрома имеет потенциал $(0,45 \pm 0,08)$ В при pH 8,5 – 9,2. Концентрацию хрома в пробе определяют методом добавки аттестованной смеси хрома в анализируемый раствор.

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 ТУ 4215-000-36304081-95
Рабочий электрод – графитовый
Электрод сравнения – хлорсеребряный
Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20 куб. см

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 24104-88 Постановлением Госстандарта России от 26.10.2001 N 439-ст с 1 июля 2002 года 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

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 3443-001-36304081-97

Эксикатор ГОСТ 25336-82

Палочки стеклянные ГОСТ 21400-75

Щипцы тигельные

Фарфоровые тигли ГОСТ 19908-90

Допускается использовать другое оборудование и приборы,

позволяющие воспроизводить метрологические характеристики,

указанные в данной методике анализа.

3.3. Материалы

Бумага фильтровальная ГОСТ 12026-76
Бумага индикаторная универсальная
фирмы "Лахема" (Чехия) или аналогичная

3.4. Реактивы

Стандартные образцы состава водных растворов ионов хрома (6+) ГСО 8035-94
Калий двуххромовокислый, х.ч. ГОСТ 4220-75
Кислота азотная, х.ч. ГОСТ 4461-77
Кислота азотная, ос.ч. ГОСТ 11125-84
Кислота серная, х.ч. ГОСТ 4204-77
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
Калий хлористый, ос.ч. ТУ 6-09-3678-74
Аммиак водный 25%, ос.ч. ГОСТ 24147-80
Аммоний хлористый, х.ч. ГОСТ 3773-72
Пероксид водорода, х.ч. ГОСТ 10929-76
Гидрокарбонат натрия (сода пищевая) ГОСТ 2156-76
Натрия гидроокись, х.ч. ГОСТ 4228-77

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 (NaHCO_3), затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной серной кислоте в течение 5 - 10 мин. и прокалывают в муфельной печи при температуре 500 - 600 °С в течение 5 - 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной и бидистиллированной водой. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2. Приготовление растворов

Основной раствор хрома ($C = 100$ мг/куб. дм). 1) Готовят из ГСО ($C = 1000$ мг/куб. дм): в мерную колбу вместимостью 50,0 куб. см вводят 5,0 куб. см стандартного образца состава ионов хрома и доводят объем до метки бидистиллированной водой. 2) Растворяют 0,0933 г калия двуххромовокислого, высушенного при температуре 140 °С 3 - 4 ч, в колбе объемом 250 куб. см бидистиллированной водой и доводят объем раствора до метки.

Аттестованные смеси хрома ($C = 10,0; 5,0; 1,0$ мг/куб. дм). Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 куб. см бидистиллированной водой согласно табл. 3. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3% отн.

Таблица 3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ ХРОМА

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

Фоновый электролит - аммиачно-аммонийный буферный раствор с pH 9,2 (NH_4Cl $C = 0,4$ М; NH_4OH $C = 0,1$ М). Растворяют 10,68 г аммония хлористого в 200 - 300 куб. см бидистиллированной воды в колбе объемом 500 куб. см, добавляют 2,68 куб. см 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до метки. Перед использованием проверяют pH фонового электролита. При значении pH меньше 9 (по индикаторной бумаге) добавляют по каплям раствор аммиака до pH = 9.

Натрия гидроокись 2 М. Растворяют 8,0 г NaOH в мерной колбе вместимостью 100 куб. см бидистиллированной водой.

Хлорид калия 1 М. Растворяют 7,46 г KCl бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 куб. см. Доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Перманганат калия 3%. Переносят 3,0 г KMnO_4 в мерную колбу

4
емкостью 100,0 куб. см и доводят объем до метки
бидистиллированной водой.

7.3. Подготовка анализатора

7.3.1. Готовят анализатор ТА к выполнению измерений по паспорту на данный прибор. Устанавливают диапазон измерения токов +/- 20 мкА.

7.3.2. Готовят (если в каталоге нет) методику "Определение Cr" с параметрами, приведенными ниже и в табл. 4.

Метод измерения: ступенчатый.

Дифференцирование - включено.

Ячейка: двухэлектродная.

Потенциал пика хрома: (0,45) В.

Повторов в серии: 3.

Таблица 4

ПАРАМЕТРЫ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХРОМА

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств
			вибрация
ЭХО	0,9; 1,0	5	вкл.
Растворение	0	2	вкл.
Накопление	-0,9	120	вкл.
Успокоение	0,1	1	выкл.

Развертка: от 0 В до 0,9 В.

Скорость развертки: 180 мВ/с.

Шаг развертки: 2 мВ.

Задержка измерения: 20.

Метод расчета пиков: по высоте.

7.3.3. Готовят (если в каталоге нет) методику "Отмывка ГЭ для Cr" со следующими параметрами.

Метод измерения: ступенчатый.

Дифференцирование - включено.

Ячейка: двухэлектродная.

Потенциал пика хрома - (0,45) В.

Повторов в серии: 3.

Таблица 5

ПАРАМЕТРЫ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ДЛЯ ОТМЫВКИ ГЭ

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств
			вибрация
ЭХО	0,9; 1,0	5	вкл.
Растворение	0,9	20	вкл.
Накопление	0	20	вкл.
Успокоение	0,1	5	выкл.

Развертка: от 0 В до 0,9 В.

Скорость развертки: 180 мВ/с.

Шаг развертки: 2 мВ.

Задержка измерения: 20.

7.4. Приготовление электродов

Рабочий графитовый электрод (ГЭ). Перед использованием графитовый электрод не требует специальной подготовки.

В конце рабочего дня ГЭ ополаскивают бидистиллированной водой 2 - 3 раза, опускают в стаканчик с раствором NaOH 2 М, добавляют 2 - 3 капли 25%-ной перекиси водорода и оставляют на 5 - 7 мин. Графитовый электрод ополаскивают бидистиллированной водой и опускают в стаканчик с разбавленной (1:10) серной кислотой на 1 - 2 мин. Ополаскивают ГЭ бидистиллированной водой; хранят на воздухе.

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 три этапа: отмывка электрохимической ячейки; проверка на

чистоту; измерение концентраций хрома в растворе предварительно подготовленной пробы. 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. Загружают методику "Отмывка ГЭ для Cr".

8.1.2. В кварцевые стаканчики вместимостью 20 куб. см вносят 10 - 12 куб. см аммиачно-аммонийного буферного раствора. Стаканчики с раствором, графитовые и хлорсеребряные электроды ставят в анализатор и регистрируют три вольтамперограммы фона.

8.1.3. После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.2. Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Загружают методику "Определение Cr". В кварцевые стаканчики вносят 10 куб. см аммиачно-аммонийного буферного раствора. Стаканчики с раствором, электроды устанавливают в анализатор. Регистрируют вольтамперограммы фона.

При наличии на полученных вольтамперограммах аналитического сигнала хрома содержимое стаканчиков выливают, отмывают электрохимическую ячейку, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики хрома.

8.3. Проверка работы электродов методом "введено - найдено"

8.3.1. Загружают методику "Определение Cr". Кварцевые стаканчики с 10 куб. см аммиачно-аммонийного буферного раствора и электроды устанавливают в анализатор. Регистрируют и обрабатывают две воспроизводимые вольтамперограммы фона.

8.3.2. Вносят в стаканчики по 0,02 куб. см аттестованной смеси хрома концентрации 10 мг/куб. дм. Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты - 10 куб. см; объем минерализата - 1; масса навески - 1. Регистрируют и обрабатывают 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы.

8.3.3. Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация - 10 мг/куб. дм; объем - 0,02 куб. см. Вносят в каждую ячейку по 0,02 куб. см аттестованной смеси хрома концентрации 10 мг/куб. дм. Регистрируют и обрабатывают 2 - 3 воспроизводимых вольтамперограммы пробы с добавкой.

8.3.4. Выполняют команду "Расчет". Если полученные результаты входят в интервал 0,015 - 0,025 мг/куб. дм, то ГЭ готовы для работы. В противном случае повторяют проверку электродов с новым фоновым раствором. Промывают электроды бидистиллированной водой.

8.4. Анализ подготовленной пробы

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.4.1. В кварцевые стаканчики, проверенные на чистоту по п. 8.2, наливают 5 куб. см фонового раствора (аммиачно-аммонийного буфера) и 5 куб. см анализируемой воды. Доводят значение pH до 8 - 9 (по индикаторной бумаге), добавляя по каплям 25%-ный раствор аммиака.

8.4.2. Стаканчики и электроды устанавливают в прибор. Загружают методику "Определение Cr". Устанавливают время накопления 100 с; параметры пробы: объем аликвоты - 5 куб. см; объем минерализата - 1; масса навески - 1. Регистрируют вольтамперограммы пробы.

Если пики хрома не проявляются, увеличивают время накопления до 200 - 500 с. Регистрируют 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы.

8.4.3. Вводят в каждую ячейку рекомендуемую добавку аттестованной смеси хрома. Регистрируют и обрабатывают вольтамперограммы пробы с добавкой.

8.4.4. Выполняют команду "Расчет". В результате получают три значения концентрации хрома в исходной пробе.

8.4.5. После измерения стаканчики и электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Массовая концентрация хрома в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \times C_d \times V_d \times V_{\text{мин}}}{(I_2 - I_1) \times m \times V_{\text{ал}}} \times \frac{V_{\text{ал}}}{V_{\text{мин}}},$$

где:

X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/куб. дм;

C_d - концентрация аттестованной смеси хрома, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/куб. дм;

V_d - объем добавки аттестованной смеси хрома, куб. см;

I_1 - величина пика хрома в анализируемой пробе, мкА;

$V_{\text{мин}}$ - объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, куб. см;

$V_{\text{ал}}$ - объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, куб. см;

I_2 - величина пика хрома в пробе с добавкой аттестованной смеси, мкА;

m - объем пробы, взятой для анализа, куб. см

9.2. При включенном параметре "Учет фона", при расчете концентраций, из высоты пиков хрома в пробе и в пробе с добавкой вычитаются величины высоты пика хрома в фоне.

9.3. В результате анализа получают три значения концентрации определяемого элемента. 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. 6:

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

Таблица 6

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 0,008 до 0,10 вкл.	64	55
Сточная	от 0,02 до 0,20 вкл.	64	55

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 представлена 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 :

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

Вычисляют допускаемое расхождение между параллельными определениями D , используя значения D , %, из табл. 6:

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

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

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

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. 7:

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

Таблица 7

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

Вода	Диапазон определяемых концентраций,	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погреш-
------	-------------------------------------	---	--

	мг/куб. дм	К, % (Р = 0,95)	ности К, % (Р = 0,90)
Питьевая и природная	от 0,008 до 0,10 вкл.	46	39
Сточная	от 0,02 до 0,20 вкл.	46	39

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_п) и пробы с добавкой (X_{пд}) определяемого элемента концентрации С в исходную пробу. Разница между найденной (X_д = X_{пд} - X_п) и вводимой (С) концентрацией добавки по абсолютной величине при Р = 0,90 не должна превышать значения норматива оперативного контроля К₁:

$$|X_{пд} - X_{п} - C| \leq K_1$$

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

- внутрилабораторного контроля (Р = 0,90):

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

- внешнего контроля (Р = 0,95):

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

где Δx_{пд} (Δx_п) (мг/куб. дм) - характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой (исходной пробе), рассчитывается по формулам:

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

$$\Delta_{\text{п}} \times = 0,01 \times \Delta_{\text{п}} \times X ,$$

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;
 $\Delta_{\text{п}}$ - характеристика относительной погрешности из [табл. 2](#).

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