



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"МУК 4.1.1515-03. 4.1. Методы контроля.
Химические факторы.

Инверсионно-вольтамперометрическое
измерение концентрации ионов сурьмы 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 4.1.1515-03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы.
Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов сурьмы 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 СУРЬМЫ В ВОДЕ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
МУК 4.1.1515-03

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.

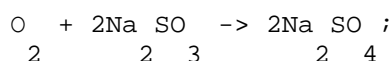
Золотоуглеродистый электрод применяют для определения мышьяка, ртути, которые концентрируются на поверхности электрода в виде соединений с золотом.

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 очищенной сточной воды для определения содержания ионов сурьмы методом

инверсионной вольтамперометрии.

Диапазон определяемых массовых концентраций сурьмы составляет от 0,0001 до 0,1 мг/куб. дм включительно. Предельно допустимые концентрации сурьмы в воде приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 35% (дельта) .
отн.

2. Метод измерений

Методика основана на инверсионно-вольтамперометрическом определении общей массовой концентрации сурьмы в пробах воды после их минерализации. Массовую концентрацию сурьмы в пробе определяют методом добавки аттестованной смеси сурьмы 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 - ртутно-плёночный
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

Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70
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
Азот сжатый, ос.ч.	ГОСТ 9293-74

3.4. Реактивы

Стандартные образцы состава водных растворов ионов сурьмы	ГСО 6079-91
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
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658-73
Ртуть одновалентная азотнокислая двухводная	ГОСТ 4521-78
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калий хлористый, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Гидрокарбонат натрия (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Кислота соляная, ос.ч.	ГОСТ 14261-77
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77

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 (NaHCO₃), затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1 - 0,2 куб. см, или 4 - 6 капель), нагревают на плитке при температуре 300 - 350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500 - 600 °С в течение 20 - 30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2. Приготовление растворов

Основной раствор сурьмы (С = 0,1 г/куб. дм). Готовят из ГСО (С = 1000 мг/куб. дм): в мерную колбу вместимостью 50,0 куб. см вводят 5,0 куб. см стандартного образца состава ионов сурьмы и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Аттестованные смеси сурьмы (С = 10,0; 1,0; 0,5; 0,1 мг/куб. дм). Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 куб. см бидистиллированной водой с добавлением 0,5 куб. см концентрированной соляной кислоты согласно табл. 2. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3% отн.

Таблица 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ СУРЬМЫ

Исходный	Отбираемый	Объем	Концентрация	Срок
----------	------------	-------	--------------	------

раствор для приготовления, мг/куб. дм	объем, куб. см	мерной посуды	приготовленного раствора, мг/куб. дм	хранения, дней
100,0	5,00	50,0	10,00	30
10,0	5,00	50,0	1,00	14
10,0	2,50	50,0	0,50	7
1,0	5,00	50,0	0,10	1

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

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

4

бидистиллированной водой.

7.3. Приготовление электродов

Хлорсеребряный электрод сравнения. Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой AgCl, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором КСl. 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 КСl для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором КСl не реже одного раза в неделю.

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

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ). Представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм, длиной 5 - 7 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути "механическим" или "электрохимическим" способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на 1 - 2 с в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгируют "механическим" или "электрохимическим" способом.

"Механический" способ амальгирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1 - 2 мм) в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. Электрод промывают бидистиллированной водой.

"Электрохимический" способ амальгирования электрода. Устанавливают в ячейку "А" анализатора ТА хлорсеребряный и незаамальгированный рабочие электроды, бокс с насыщенным раствором Нg (NO) . Задают значение тока электролиза 2,5 мА;

2 3 2

длительность - 240 с. Проводят накопление пленки ртути на рабочий электрод.

Процедуру амальгирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгированных участков на поверхности электрода. Заамальгированный ртутно-пленочный электрод хранят в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

7.4. Отбор проб

Пробы воды объемом не менее 100 куб. см отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно обезжиренные растворами синтетических моющих средств, промытые разбавленной азотной кислотой (1:1), бидистиллированной водой и анализируемой пробой.

Если анализ выполняют в течение двух часов после отбора пробы или не позднее суток (при условии хранения пробы при 3 - 4 °С), пробу для определения сурьмы отбирают в бутылку без консервации.

При невозможности выполнения анализа в указанные сроки пробы воды подкисляют до рН 2 - 3, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту и контролируя значение рН по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре 3 - 4 °С не более 3 суток. Для каждого анализа отбирают по три параллельных пробы воды (одна из них резервная).

7.5. Предварительная подготовка проб

В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по п. 8.2, вносят 10,0 куб. см анализируемой воды. Добавляют 1,0 куб. см концентрированной азотной кислоты, ставят стаканчик на электроплитку и упаривают до влажного осадка при температуре 150 - 220 °С. Добавляют 0,3 - 0,5 куб. см концентрированной серной кислоты и упаривают на плитке при температуре 220 - 300 °С до прекращения выделения белых паров. Стаканчик с осадком ставят в муфельную печь с температурой 400 - 450 °С. Прокаливают пробу в течение 10 - 15 мин. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,5 куб. см концентрированной соляной кислоты, растворяют осадок при температуре 60 - 80 °С и упаривают раствор до влажного осадка. Для восстановления сурьмы (V) до сурьмы (III) к полученному осадку добавляют 0,5 куб. см концентрированной соляной кислоты, 1,0 куб. см обессоленной воды и около 0,01 г солянокислого гидразина. Процесс восстановления проводят в течение 30 - 40 мин. при нагревании до 60 - 80 °С.

Для подготовки проб можно использовать фарфоровые тигли.

7.6. Подготовка анализатора

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

7.6.2. Готовят (если в каталоге нет) методику "Определение Sb" с параметрами, приведенными ниже и в табл. 3.

Метод измерения: постоянно-токовый.

Ячейка: двухэлектродная.

Потенциал пика сурьмы: (-0,2) В.

Повторов в серии: 5.

Таблица 3

ПАРАМЕТРЫ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУРЬМЫ

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств	
			вибрация	газ
Подготовка	0	120	выкл.	вкл.
Растворение	0,05	20	вкл.	вкл.
Накопление	-1,0	60	вкл.	вкл.

Успокоение	-0,5	5	ВЫКЛ.	ВЫКЛ.
------------	------	---	-------	-------

Развертка: от - 0,5 В до 0,05 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Время интегрирования: 20.

Метод расчета пиков: по высоте.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений проводят в два этапа: электрохимическая очистка электродов; измерение концентраций сурьмы 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 электродов.

8.1.1. Подготовленные по п. 7.3 ртутно-пленочные и хлорсеребряные электроды, стаканчики с 10 - 12 куб. см бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

8.1.2. Проводят отмывку электрохимической ячейки в течение 3 - 5 мин. при потенциале растворения 0,05 В.

8.1.3. После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.2. Проверка работы электродов методом "введено-найдено"

Проверку электродов проводят:

а) после нанесения пленки ртути на поверхность электрода;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допустимого.

8.2.1. В кварцевые стаканчики с 10 - 12 куб. см бидистиллированной воды вносят по 0,3 куб. см концентрированной соляной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором помещают в анализатор. Подключают подготовленные к работе электроды, вставляют в прибор трубочки для газа. Включают газ. Загружают методику "Определение Sb". Регистрируют 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы фона.

8.2.2. Вносят в стаканчики 0,04 куб. см аттестованной смеси сурьмы концентрации 1 мг/куб. дм. В текущей методике изменяют время подготовки на 20 с. Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты - 1,0; объем минерализата - 1,0; массу навески - 1,0. 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.

8.2.3. Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси сурьмы: концентрация - 1 мг/л; объем - 0,04 мл. Вводят в каждую ячейку по 0,04 куб. см аттестованной смеси сурьмы концентрации 1 мг/куб. дм, регистрируют и обрабатывают 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой.

8.2.4. Выполняют команду "Расчет". Если полученные результаты входят в интервал 0,03 - 0,05 мг/куб. дм, то электроды считают готовыми для работы. В противном случае повторяют проверку РПЭ с новым фоновым раствором.

8.3. Анализ подготовленной пробы

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.3.1. В стаканчики с подготовленной по п. 7.5 пробой добавляют 0,3 куб. см концентрированной соляной кислоты и 10 - 12 куб. см бидистиллированной воды. Все хорошо перемешивают стеклянной палочкой. (Если пробоподготовка проводилась в фарфоровом тигле, растворяют сожженную пробу в 0,3 куб. см концентрированной соляной кислоты и 5 куб. см обессоленной воды и переливают в проверенный на чистоту кварцевый стаканчик. Омывают стенки тигля 5 - 7 куб. см обессоленной водой и переливают ее в тот же стаканчик). Стаканчики с пробой, электроды, трубочки для газа устанавливают в прибор. Включают газ.

8.3.2. Из каталога загружают методику "Определение Sb". Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты - 10 куб. см; объем минерализата - 1; масса навески - 1. Регистрируют вольтамперограммы пробы.

8.3.3. Если пики сурьмы не проявляются, увеличивают время накопления до 200 - 500 с, время подготовки изменяют на 20 с. Регистрируют 2 - 3 воспроизводимые вольтамперограммы.

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

8.3.5. Выполняют команду "Расчет". В результате получают три значения концентрации сурьмы в пробе.

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

9. Обработка результатов измерений

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

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

где:

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

i

C - концентрация аттестованной смеси Sb, из которой

д

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

V - объем добавки аттестованной смеси Sb, куб. см;

д

I₁ - величина максимального тока Sb в анализируемой пробе,

1

мкА;

V - объем аликвоты, взятой для анализа, куб. см;

ал

I₂ - величина максимального тока Sb в пробе с добавкой, мкА.

2

9.2. В результате анализа получают три значения концентрации сурьмы. 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. 4:

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

Таблица 4

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

Определяемый элемент	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, $n = 2$)
Сурьма	0,0001 – 0,1 вкл.	49	44

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.

9.3. Характеристика относительной погрешности составляет +/- 35%.

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. 9.2 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 допускаемое расхождение между параллельными определениями, D , используя значения D , %, из табл. 4:

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

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. 5:

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

Таблица 5

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

Определя- емый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. дм	Норматив внешнего оперативного контроля погреш- ности К, % (Р = 0,95)	Норматив внутрилабо- раторного оперативно- го контроля погреш- ности К, % (Р = 0,90)
Сурьма	0,001 - 0,1	35	29

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 К :

$$|X_{пд} - X_{п} - C| \leq K_1$$

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:

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

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

где:

$X_{\text{пд}}$ - содержание определяемого элемента в пробе с добавкой,
мг/куб. дм;

$X_{\text{п}}$ - содержание определяемого элемента в пробе,

$\Delta x_{\text{п}}$ - характеристика относительной погрешности.

мг/куб. дм;

$\Delta x_{\text{пд}}$ - характеристика относительной погрешности.

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