ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52315— 2005

НАПИТКИ БЕЗАЛКОГОЛЬНЫЕ

ВОДА МИНЕРАЛЬНАЯ И ПИТЬЕВАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации селена

Издание официальное

БЗ 11—2002/237

Москва
Стандартинформ
2005

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Задачи, основные принципы и правила проведения работ по национальной стандартизации в Российской Федерации установлены ГОСТ Р 1.0—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Основные положения» и ГОСТ Р 1.2—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Научно-исследовательской лабораторией микропримесей Томского политехнического университета (Вариант измерений А)
ООО «Эконикс-Эксперт» (вариант измерений Б)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 февраля 2005 г. № 28-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст этих изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2005

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения, обозначения и сокращения 2
4 Сущность метода 3
5 Показатели точности метода и результатов измерений 4
6 Требования к условиям выполнения измерений 4
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы 4
8 Подготовка к выполнению измерений 6
9 Подготовка проб 9
10 Выполнение измерений 10
11 Вычисление результатов измерений 13
12 Оформление результатов измерений 14
13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . . 14
14 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории 14
15 Требования безопасности 15
Библиография 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАПИТКИ БЕЗАЛКОГОЛЬНЫЕ

ВОДА МИНЕРАЛЬНАЯ И ПИТЬЕВАЯ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации селена

Nonalcoholic beverages. Mineral and drinking water.
Stripping voltammetric method of selenium mass concentration determination

Дата введения — 2006—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на безалкогольные напитки, питьевую и минеральную воду различных типов (минеральные питьевые, лечебные, лечебно-столовые и природные столовые) и устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения в них массовой концентрации селена в диапазоне измерений от 0,0003 до 0,50 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2156—76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405—88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4146—74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520—78 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 6687.0—86 Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861—89 (ИСО 2503—83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

Издание официальное

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 15150—69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

ГОСТ 16317—70 Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 17435—72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 17792—72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 23268.0—91 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28165—89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2000 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 51301—99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Определения, обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применяют термины и определения, указанные в ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р 51301.

В настоящем стандарте применяют следующие сокращения:

ИВ — инверсионно-вольтамперометрический или инверсионная вольтамперометрия;

ВА — вольтамперная (кривая), вольтамперограмма;

ГСО — государственный стандартный образец;

АС — аттестованные смеси [1];

ХСЭ — хлоридсеребряный электрод сравнения;

ЗГЭ — золотографитовый индикаторный электрод;

РПЭ — ртутно-пленочный электрод.

4 Сущность метода

ИВ метод анализа проб безалкогольных напитков, питьевых и минеральных вод на содержание селена основан на проведении измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки.

Общая схема анализа представлена на рисунке 1.

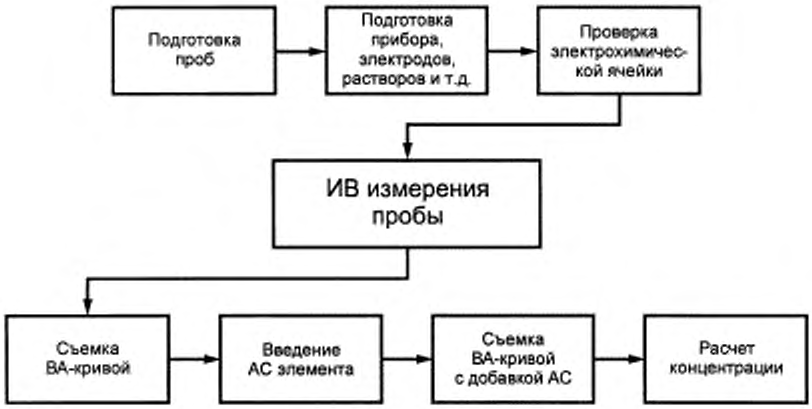

Рисунок 1 — Основные этапы анализа проб методом ИВ

Предварительную подготовку пробы проводят с целью устранения влияния органических веществ и перевода всех форм селена в электрохимически активную форму для измерения его аналитического сигнала методом ИВ, то есть в форму селена (4+).

Предварительная подготовка проб состоит из двух стадий: сначала фото- или химическое окисление всех форм селена, находящихся в анализируемой пробе, до селена (4+) или до селена (6+), а затем фотовосстановление селена (6+) до селена (4+) при pH 8—10 при ультрафиолетовом облучении пробы.

Метод ИВ измерений основан на способности элемента электрохимически осаждаться на индикаторном электроде при заданном потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал элемента пропорционален его массовой концентрации в анализируемом растворе при определенных условиях.

Электрохимическая стадия определения селена проводится по варианту А или Б.

Вариант А

Электроактивной формой для ИВ измерений является селен в степени окисления (4+); электронакопление проводится на индикаторном ЗГЭ в фоновом электролите хлорной кислоты молярной концентрации 0,05 ÷ 0,30 моль/дм^3. Потенциал аналитического сигнала (анодного пика) селена равен (0,90 ± 0,05) В относительно ХСЭ.

Мешающее влияние хлорид-ионов (более 100 мг/дм^3), бромид-ионов (более 10 мг/дм^3), а также других лигандов, вызывающих растворение золота с электрода и искажение аналитического сигнала селена, устраняется сменой электролита в стадии анодного растворения селена с ЗГЭ.

Массовую концентрацию селена в пробе рассчитывают по методу добавки АС селена (4+).

Вариант Б

Измерение массовой концентрации селена выполняют методом катодной ИВ в переменнотоковом режиме. Метод основан на концентрировании селена в виде его соединения с медью по реакции (I) на поверхности РПЭ с последующим электрохимическим растворением накопленного концентрата по реакции (II).

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + Cu^{2+} + 6e \rightarrow Cu_xSe + 3H_2O \quad (I)$$

$$Cu_xSe + 2e + 2H^+ \rightarrow Cu + H_2Se, \quad (II)$$

где x — среднее число атомов меди в соединении меди и селена.

Аналитическим сигналом служит ток катодного пика на вольтамперограмме. Потенциал аналитического сигнала селена равен минус (0,72 ± 0,02) В относительно ХСЭ. Определение массовой концентрации селена проводят по методу добавок АС раствора селена.

5 Показатели точности метода и результатов измерений

При соблюдении всех регламентируемых ГОСТ Р ИСО 5725-1 условий показатели точности: границы относительной погрешности δ, %, относительные пределы повторяемости $r_{отн}$, %, и воспроизводимости $R_{отн}$, %, результатов измерения массовой концентрации селена в указанном диапазоне измеряемых концентраций при доверительной вероятности P = 0,95 соответствуют значениям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазоны измерения массовых концентраций селена и значения показателей точности метода измерений при P = 0,95

Диапазон измерения массовых концентраций селена, мг/дм^3	Показатели точности		
	Границы относительной погрешности ± δ, %	Предел повторяемости (сходимости) $r_{отн}$, % (n = 2)	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, % (m = 2)
От 0,0003 до 0,0010 включ.	50	50	70
Св. 0,0010 » 0,0050 »	30	30	42
» 0,0050 » 0,50 »	25	25	35

6 Требования к условиям выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- относительная влажность (65 ± 15) %;
- частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 10) В.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

Анализатор вольтамперометрический с трехэлектродной ячейкой-датчиком (индикаторный золотографитовый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, вспомогательный электрод), системой сбора и обработки данных (вариант А):

- комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [2] в комплекте с IBM — совместимым компьютером (вариант А);
- анализатор вольтамперометрический АВА-2 [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (вариант А);
- полярограф в комплекте с двухкоординатным самописцем (вариант А).

Примечание — Допускается использование других электрохимических ячеек и других индикаторных электродов из углеродных материалов (пастового графитового, стеклоуглерода, углеситалла) в качестве подложки для нанесения золота, а также золотых электродов, позволяющих воспроизводить метрологические характеристики, указанные в настоящем стандарте.

Вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером, устройством для автоматической смены стаканчиков с растворами и электрохимическим датчиком, позволяющим проводить смену растворов без размыкания цепи (вариант Б).

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 мг.

Набор (1 мг — 5 г) F_1 или набор (1 мг — 5 г) F_2 по ГОСТ 7328.

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл.

Линейка чертежная по ГОСТ 17435.

7.2 Оборудование

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 °С до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

Муфельная печь по ГОСТ 9736 или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью ± 10 °С или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

Мешалка магнитная и стержень, изготовленный из железной проволоки длиной 10—15 мм, толщиной 1 мм, герметично впаянный в термостойкую стеклянную трубку.

Источник ультрафиолетового облучения: дуговая ртутная кварцевая лампа высокого или низкого давления или ультрафиолетовый облучатель — фотоминерализатор.

Аппарат для бидистилляции воды по ГОСТ 15150 или [5].

Холодильник бытовой по ГОСТ 16317 для хранения проб.

Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

Шланги полиэтиленовые для подвода инертного газа к ячейке.

Щипцы тигельные [6].

Насос для мерных пипеток или резиновая груша (вариант Б).

7.3 Посуда

Посуда для транспортирования и хранения отобранных проб вместимостью 0,1—0,5 $дм^3$ из полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, фторопласта, предназначенных для изготовления емкостей для пищевых продуктов или лекарственных препаратов).

Сборник для слива растворов селена.

Стаканчики из кварцевого стекла объемом 20,0—25,0 $см^3$ или тигли по ГОСТ 19908.

Чаши кварцевые для упаривания растворов по ГОСТ 19908.

Пипетки мерные градуированные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770:

колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0; 500,0; 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0; 25,0; 50,0 $см^3$.

Крышки-дефлегматоры из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25—35 мм, высотой 20—25 мм для стаканчиков.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Воронки типа В (лабораторные) по ГОСТ 25336.

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50,0; 100,0; 150,0 и 250,0 $см^3$ по ГОСТ 25336.

7.4 Реактивы и материалы

Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов селена (4+) с относительной погрешностью не более 1,0 % при доверительной вероятности 0,95 и массовой концентрации селена (4+), равной 1000 $мг/дм^3$. Например, ГСО 7779—2000, ГСО 7340—96, ГСО 6076—91.

ГСО состава раствора ионов золота (3+) концентрации 0,10 $мг/см^3$ (100,0 $мг/дм^3$) (ГСО 3398-90П) (вариант А).

Кислота селенистая [7] (при отсутствии ГСО селена).

Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125, ос.ч. или по ГОСТ 4461, х.ч.

Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262, ос.ч. или по ГОСТ 4204, х.ч. (вариант А).

Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261, ос.ч. или по ГОСТ 3118, х.ч.

Кислота хлорная [8] х.ч.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

Вода бидистиллированная [9] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии

серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ перманганата калия 3 %-ного на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

Калий надсернокислый по ГОСТ 4146, ч.д.а.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, х.ч.

Калий хлористый [10].

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 (вариант А).

Аммиак водный по ГОСТ 3760 (вариант А).

Натрий хлористый по ГОСТ 4233 (вариант А).

Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03 % (вариант А).

Медь (II) нитрат 3-водный [11] (вариант Б).

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная, ч.д.а., ГОСТ 4520 (вариант Б).

Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая [12] или шкурка шлифовальная тканевая алмазная [13].

Бумага индикаторная универсальная (pH 1 ÷ 14).

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

Примечание — Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками и реактивов квалификации не ниже указанных.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб минеральной воды — по ГОСТ 23268.0; питьевой воды — по ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593; безалкогольных напитков — по ГОСТ 6687.0. Для проведения проверки приемлемости результатов в условиях воспроизводимости объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят анализируемый образец.

8.2 Подготовка приборов и электродов к работе

Подготовку и проверку работы средств измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

При измерении по варианту А устанавливают режим работы прибора в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 — Параметры ИВ измерений аналитического сигнала селена

Параметр измерения	Значение
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	Минус 0,60
Потенциал начала регистрации вольтамперограмм, В	0,00
Конечное напряжение развертки, В	1,20
Потенциал очистки электрода, В	1,20
Время очистки, с	30
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20—50
Время электролиза, мин*	1—15
* В зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода.	

8.3 Подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают разбавленной (1:1) азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1:1) серной кислоте в течение 5—10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 250 °С — 350 °С в течение 5—10 мин.

Для ультрафиолетового облучения проб используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом. При этом стаканчик берут руками только за

верхнюю часть, перед помещением в фотоминерализатор протирают наружные стенки стаканчика ватой, смоченной этиловым спиртом. Периодически (один раз в месяц) протирают спиртом поверхность кварцевой ртутной лампы в фотоминерализаторе.

После проведения анализа стаканчики для пробоподготовки и измерений протирают фильтром с двууглекислым натрием (сухой питьевой содой), ополаскивают водопроводной водой, разбавленной (1:1) азотной кислотой, и бидистиллированной водой. Селен (4+) слабо адсорбируется стенками стаканчиков, поэтому нет необходимости проверять стаканы на чистоту (т.е. на наличие селена) перед каждым анализом.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

8.4 Подготовка индикаторного электрода

При измерении по варианту А используют ЗГЭ.

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод изготавливают из графитового стержня, пропитанного различными веществами диаметром рабочей поверхности 3—5 мм.

Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают с помощью абразивной шкурки, а затем на фильтре; обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюксу) с раствором серной кислоты молярной концентрации c (H_2SO_4) = 0,1 моль/дм^3 (около 10 см^3) устанавливают в качестве электрохимической ячейки, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60—300 с. Затем проводят катодную при минус 1,0 В и анодную при 1,2 В поляризацию попеременно через 1—2 с в течение 60 с.

Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу электрохимически наносят на поверхность золотую пленку из раствора ГСО золота. Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюксу) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксой) с раствором ГСО золота (около 10 см^3) массовой концентрации 100,0 мг/дм^3. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 180—300 с (при перемешивании раствора). Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не протирают, а только ополаскивают бидистиллированной водой.

При измерении по варианту Б формирование ртутной пленки на индикаторном углеситалловом электроде проводят непосредственно перед проведением измерений. Поверхность электрода шлифуют на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом, промывают бидистиллированной водой. Электрод закрепляют в держателе автосамплера, заполняют ячейки № 1 и № 3 раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, ячейку № 2 — раствором ионов ртути (II) в растворе азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3.

Проводят подготовку электрода:

1) электрод помещают в ячейку № 1, содержащую раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3. При потенциале 0,100 В в течение 200 с осуществляют электрохимическую очистку электрода.

2) задают потенциал 0,100 В и электрод переносят в ячейку № 2, содержащую раствор ионов ртути (II) в растворе азотной кислоты молярной концентрации с (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3. При потенциале минус 0,900 В в течение 60 с осуществляют электроконцентрирование ртути на поверхности электрода.

3) электрод помещают в ячейку № 3, содержащую раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3. Электрод выдерживают при потенциале 0,100 В в течение 30 с.

8.5 Подготовка электрода сравнения

Новый ХСЭ сравнения заполняют одномолярным (ХСЭ — по ГОСТ Р 51301) или насыщенным (ХСЭ по ГОСТ 17792) раствором хлористого натрия или калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 48 ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в раствор хлористого натрия или калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3.

Электрохимический датчик по варианту Б заполняют насыщенным раствором хлористого калия.

8.6 Приготовление растворов (для вариантов А и Б)

8.6.1 Основным градуировочным раствором селена является ГСО состава растворов ионов селе-

на (4+) с аттестованным значением массовой концентрации 1000,0 мг/дм^3. Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора селена, а также при проведении серийных анализов проб возможно приготовление раствора селена (4+) массовой концентрации 1000,0 мг/дм^3 из селенистой кислоты согласно ГОСТ 4212. Для этого на аналитических весах берут навеску 1,6330 г селенистой кислоты с точностью 0,0002 г, растворяют в 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1000,0 см^3.

8.6.2 АС серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4, АС-5 массовой концентрации селена по 100,0; 10,0; 3,0; 1,0 и 0,3 мг/дм^3 готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 3. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы ополаскивают бидистиллированной водой и заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 — Приготовление АС селена

Массовая концентрация селена в исходном растворе, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Массовая концентрация селена в приготовленной АС, мг/дм^3	Код полученной АС селена
1000,0	5,0	50,0	100,0	АС-1
100,0	5,0	50,0	10,0	АС-2
100,0	1,50	50,0	3,0	АС-3
10,0	10,0	100,0	1,0	АС-4
10,0	1,50	50,0	0,3	АС-5

АС-1 устойчива в течение 3 мес; АС-2 — 30 дней; АС-3 — 15 дней; АС-4, АС-5 готовят ежедневно.

8.6.3 Раствор гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaON) = 2,0 моль/дм^3

Навеску (8,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой.

Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

8.6.4 Хлорная кислота разбавленная (1:1)

В колбу вместимостью 250,0—300,0 см^3 с притертой пробкой вносят цилиндром 100,0 см^3 бидистиллированной воды и 100,0 см^3 хлорной кислоты и тщательно перемешивают.

8.6.5 Азотную кислоту х.ч. рекомендуется перегонять с использованием аппаратуры по ГОСТ 28165. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть молярной концентрации c (HNO_3) ≥ 9,0 моль/дм^3.

Вариант А

8.6.6 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота (3+) массовой концентрации 100,0 мг/дм^3. Его хранят в бюксах с притертыми крышками для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

8.6.7 Рабочий раствор серной кислоты молярной концентрации c (H_2SO_4) = 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки графитового электрода готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Для этого в колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.6.8 Раствор хлористого калия молярной концентрации c (KCL) = 1,0 моль/дм^3

Навеску (7,46 ± 0,01) г хлористого калия помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.6.9 Раствор хлористого натрия молярной концентрации c (NaCL) = 1,0 моль/дм^3

Навеску (5,85 ± 0,01) г хлористого натрия помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.6.10 Раствор фонового электролита — раствор хлорной кислоты молярной концентрации c ($HCLO_4$) = 0,10 — 0,15 моль/см^3

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят пипеткой 4,0 см^3 хлорной кислоты, разбавленной (1:1), и доводят до метки бидистиллированной водой.

Вариант Б

8.6.11 Растворы азотной кислоты

8.6.11.1 Раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 1 моль/дм^3

100—150 см^3 бидистиллированной воды вносят цилиндром в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Затем к бидистиллированной воде осторожно приливают 40 см^3 концентрированной азотной кислоты (плотность 1,44 г/см^3). Содержание колбы тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

8.6.11.2 Раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3

200—300 см^3 бидистиллированной воды вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Затем вносят 100 см^3 раствора азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 1 моль/дм^3. Содержимое колбы тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

8.6.12 Растворы соляной кислоты

8.6.12.1 Раствор соляной кислоты молярной концентрации c (HCL) = 1 моль/дм^3

100—150 см^3 бидистиллированной воды вносят цилиндром в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Затем к воде осторожно приливают 50 см^3 концентрированной соляной кислоты (плотность 1,118 г/см^3). Содержимое колбы тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

8.6.12.2 Раствор соляной кислоты молярной концентрации c (HCL) = 0,1 моль/дм^3

150—200 см^3 бидистиллированной воды вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Затем вносят 100 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации c (HCL) = 1 моль/дм^3. Содержимое колбы тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

8.6.13 Растворы ионов меди (II)

8.6.13.1 Раствор ионов меди (II) массовой концентрации 10,0 мг/дм^3

Навеску нитрата меди (II) 3-водного массой (0,017 ± 0,002) г переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и добавляют 150—200 см^3 раствора азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = = 0,1 моль/дм^3. Раствор перемешивают и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

8.6.13.2 Раствор ионов меди (II) массовой концентрации 0,75 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 37,5 см^3 раствора ионов меди (II) массовой концентрации 10,0 мг/дм^3, доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3.

8.6.14 Насыщенный раствор хлористого калия

Навеску хлористого калия массой (175,0 ± 0,1) г растворяют при нагревании до температуры 50 ÷ 80 °С в 500 см^3 бидистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр в плоскодонную колбу и хранят в контакте с выпавшими при охлаждении кристаллами.

8.6.15 Раствор ионов ртути (II) массовой концентрации 2 г/дм^3

Навеску нитрата ртути (II) 1-водного массой (1,80 ± 0,05) г переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и добавляют 150—200 см^3 раствора азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3. Раствор перемешивают и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3.

9 Подготовка проб

При анализе проводят измерения двух параллельных проб.

9.1 Подготовку проб безалкогольных напитков, питьевой и минеральной воды для определения массовой концентрации селена проводят по одному из двух способов.

Способ 1

Для разрушения растворенных органических веществ и перевода всех форм селена в селен (4+) и селен (6+) выполняют следующие операции: в чистые кварцевые стаканчики вносят пипеткой по 10,0 см^3 анализируемой пробы минеральной или питьевой воды или разбавленной в 10 раз бидистиллированной водой пробы безалкогольных напитков (1,0 см^3 пробы напитка и 9,0 см^3 бидистиллированной воды). Добавляют по 0,05 см^3 пероксида водорода, помещают в стаканчики стержни магнитной мешалки, сверху прикрывают стеклянными крышками. Стаканчики с пробами для ультрафиолетового

облучения помещают в фотоминерализатор. Облучают в течение 60 мин (для воды) и 90 мин (для напитков).

Примечание — Вместо пероксида водорода можно использовать аммоний (калий) надсернокислый в количестве 0,02—0,03 г на пробу.

Для фотовосстановления ионов селена (6+) в ионы электроактивного селена (4+) выполняют следующие операции: вынимают стаканчики из фотоминерализатора, измеряют pH универсальной индикаторной бумагой и добавляют по каплям раствор гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 2,0 моль/дм^3 до pH 8—10. Не обращая внимания на выпавший осадок гидроокиси, снова проводят ультрафиолетовое облучение в течение 40—60 мин.

Примечание — Процесс фотовосстановления селена (6+) в селен (4+) значительно ускоряется при пропускании через раствор инертного газа для удаления кислорода. При наличии анализаторов, имеющих ультрафиолетовый облучатель и систему подачи инертного газа, например комплекс СТА, указанный процесс можно проводить непосредственно в ячейке анализатора (без электродов в растворе) в течение 15—20 мин.

Стаканчики вынимают из фотоминерализатора, добавляют по 0,5—1,0 см^3 разбавленной (1:1) хлорной кислоты, смывая с крышек капли конденсата в раствор пробы, и охлаждают пробу до комнатной температуры.

Проба готова к измерению.

Способ 2

В чистые кварцевые стаканчики вносят пипеткой по 10,0 см^3 анализируемой пробы, добавляют 2—3 раза порциями по 0,2 см^3 азотную кислоту молярной концентрации c (HNO_3) 9 моль/дм^3. Стаканчики с пробами помещают на разогретую электрическую плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос—Экспресс» при температуре 150 °С и выпаривают до влажного осадка. Затем добавляют 10 см^3 бидистиллированной воды и повторно выпаривают для удаления окислов азота до влажного осадка. В стаканчик с помощью пипетки добавляют 9,6 см^3 бидистиллированной воды и 0,4 см^3 разбавленной (1:1) хлорной кислоты. Проба готова к измерению массовой концентрации селена.

9.2 Подготовку «холостой» пробы проводят аналогично по 9.1, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Анализ «холостой» пробы проводят при смене партии реактивов.

10 Выполнение измерений

Выполнение измерений проводят по одному из двух вариантов: А или Б.

Вариант А

Программу для работы вольтамперометрических анализаторов или режим работы полярографов задают в соответствии с таблицей 2.

При проведении анализов проб безалкогольных напитков, питьевых и минеральных вод после их предварительной подготовки для определения массовой концентрации селена методом ИВ выполняют следующие операции:

10.1 Проверка электрохимической ячейки

10.1.1 В приготовленный по 8.3 кварцевый стаканчик вместимостью 20—25 см^3 с помощью пипетки вносят 9,6 см^3 бидистиллированной воды и 0,4 см^3 разбавленной (1:1) хлорной кислоты. Стаканчик с полученным фоновым электролитом (хлорная кислота молярной концентрации c ($HCLO_4$) = = 0,12 ÷ 0,15 моль/дм^3 помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

10.1.3 Включают инертный газ и пропускают его через испытуемый раствор в течение 60 с.

10.1.4 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита при потенциале минус 0,40 В в течение 200 с при перемешивании раствора (инертным газом, вибрирующим или вращающимся электродом или магнитной мешалкой).

10.1.5 По окончании электронакопления отключают газ и прекращают перемешивание раствора, регистрируют вольтамперограммы в диапазоне потенциалов 0,0—1,20 В.

10.1.6 Останавливают потенциал при 1,20 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20—30 с.

10.1.7 Операции по 10.1.4—10.1.6 повторяют еще два раза.

10.1.8 Измеряют аналитический сигнал (анодный пик) селена при потенциале пика (0,90 ± 0,05) В.

10.1.9 При наличии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов в области потенциалов (0,90 ± 0,05) В раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают по 8.3. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов селена электроды, стаканчики и используемые растворы считают чистыми.

Примечание — При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме следует сменить индикаторный электрод или снова сформировать на нем золотую пленку.

10.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам селена

При приготовлении нового ЗГЭ (или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки) рекомендуется проверить работу ЗГЭ по контрольным пробам селена.

Для этого выполняют следующие операции:

10.2.1 В проверенный по 10.1 раствор фонового электролита вносят 0,02 см^3 АС селена массовой концентрации 10,0 мг/дм^3 (АС-2). Полученный раствор селена массовой концентрации 0,02 мг/дм^3 и будет являться контрольной пробой селена. Помещают стаканчик с контрольной пробой селена в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 10.1.2—10.1.7, сократив время электронакопления до 120—150 с.

10.2.2 Измеряют аналитический сигнал селена при потенциале пика (0,90 ± 0,05) В. Для расчета используют среднеарифметическое значение аналитического сигнала из трех измерений ($I_{1К}$).

10.2.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку АС-2 селена. Проводят измерение по 10.1.2—10.1.7 в тех же условиях. Получают среднеарифметическое значение аналитического сигнала селена с добавкой АС-2 ($I_{2К}$).

10.2.4 Массовую концентрацию селена $X_К$, мг/дм^3, в контрольной пробе рассчитывают по формуле

$$X_К = \frac{I_{1К} \cdot C_{ДК} \cdot V_{ДК}}{(I_{2К} - I_{1К}) \cdot V_К}, \quad (1)$$

где $I_{1К}$ — значение аналитического сигнала селена в контрольной пробе, А;

$C_{ДК}$ — массовая концентрация АС селена, из которой делается добавка к контрольной пробе, 10 мг/дм^3;

$V_{ДК}$ — объем добавки АС селена, 0,020 см^3;

$I_{2К}$ — значение аналитического сигнала селена в контрольной пробе с добавкой АС селена, А;

$V_К$ — объем контрольной пробы, 10,0 см^3.

10.2.5 Если полученное значение массовой концентрации селена не отличается от контрольного значения, равного 0,02 мг/дм^3, более чем на 15 %, то условия работы соответствуют нормальным. В этом случае приступают к ИВ измерениям анализируемой пробы.

Если полученное значение массовой концентрации селена $X_К$ отличается от контрольного значения, равного 0,02 мг/дм^3, более чем на 15 %, то операции по 10.2.1—10.2.4 повторяют со свежим фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то следует обновить золотую пленку на ЗГЭ по 8.4 и вновь повторить операции по 10.2.1—10.2.4 со свежим фоновым электролитом.

10.3 ИВ измерения при анализе пробы

Если в анализируемой пробе напитка или воды массовая концентрация хлорид-ионов превышает 100 мг/дм^3, а бромид-ионов — 10 мг/дм^3, то пик селена «маскируется» током растворения комплексных ионов золота с электрода (потенциал растворения золота смещается от потенциала 1,2 В до 1,0 В). В этом случае электролиз и анодное растворение проводят в разных растворах: электронакопление в растворе подготовленной пробы, а анодное растворение — в фоновом электролите хлорной кислоты (по 10.1.1).

10.3.1 Стаканчик с подготовленной по разделу 9 пробой анализируемой воды или напитка помещают в электрохимическую ячейку. Наряду с пробой подготавливают два стаканчика: в один вносят 10—15 см^3 бидистиллированной воды, в другой 10—15 см^3 — раствора фонового электролита (по 10.1.1). На каждом стаканчике указывают содержимое.

10.3.2 Проводят измерение аналитического сигнала селена с использованием приема смены электролита. Сначала проводят электронакопление селена в растворе подготовленной пробы по 10.1.2—10.1.4, затем регистрируют аналитической сигнал селена, сменив пробу на фоновый электролит.

Для этого по окончании времени электролиза поднимают электроды из раствора, убирают стаканчик с пробой, промывают электроды водой (опустив их в стаканчик с бидистиллированной водой), а затем опускают электроды в стаканчик с фоновым электролитом. Операцию смены электролита проводят в течение 20—30 с.

10.3.3 Устанавливают потенциал начала регистрации вольтамперограммы, равный 0,0 В, и снимают вольтамперограмму накопленного концентрата в фоновом электролите хлорной кислоты до потенциала растворения золота, то есть до 1,20 В, затем проводят дорастворение селена с поверхности ЗГЭ при потенциале 1,20 В в течение 20—30 с.

10.3.4 Если высота аналитического сигнала в области потенциалов 0,85 В—0,95 В будет меньше 5 мм, то увеличивают время электронакопления.

10.3.5 Операции по 10.3.2—10.3.4 повторяют три раза в выбранных по 10.3.4 условиях.

10.3.6 Измеряют аналитические сигналы (высоты пиков) селена от вершины пика до линии остаточного тока в анализируемой пробе (I_1).

10.3.7 В стаканчик с анализируемым раствором пробы с помощью пипетки или дозатора вносят добавку АС селена в таком объеме, чтобы высота пика селена на вольтамперограмме увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной. Если пик селена отсутствует, то вносят добавку, соответствующую диапазону определяемых массовых концентраций селена, например 0,02 $см^3$ из АС-3.

10.3.8 Рекомендуемые добавки АС известной концентрации селена приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Рекомендуемые добавки АС селена при регистрации вольтамперограмм при анализе проб вод и напитков объемом 10,0 $см^3$

Диапазон массовых концентраций селена, $мг/дм^3$	0,0003—0,003	0,003—0,02	0,02—0,5
Время электролиза, мин	15—5	5—3	3—1
Массовая концентрация АС селена для добавок, $мг/дм^3$	0,3	3,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС селена, $см^3$	0,01—0,1	0,01—0,07	0,02—0,05

10.3.9 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС селена, используя прием смены электролита, по 10.3.2—10.3.4 три раза в тех же условиях, что и для анализируемой пробы.

10.3.10 Измеряют высоты пиков селена в пробе с добавкой АС селена (I_2).

10.3.11 Выливают содержимое стаканчика.

10.3.12 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.3.13 Операции по 10.3.1—10.3.12 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

Примечание — Во многих напитках и водах массовая концентрация хлорид-ионов может быть менее 50,0 $мг/дм^3$, и измерение аналитического сигнала селена возможно без смены электролита. Для этого в растворе подготовленной пробы (по 9.5.1) проводят электронакопление и электрорастворение селена (аналогично проверке фонового электролита по 10.1.4—10.1.7), измеряют величину пика селена в области 0,85—0,95 В по 10.3.7 и оценивают концентрацию селена по методу добавок по 10.3.7, 10.3.10—10.3.13.

Вариант Б

Выполнение измерений проводят непосредственно после формирования ртутной пленки на индикаторном электроде. Объединяют две пробы, подготовленные по 9.1.

10.4 Заполняют ячейку № 4 раствором ионов меди (II) массовой концентрации 0,75 $мг/дм^3$, ячейку № 5 — раствором пробы.

10.5 В ячейки № 6—20 (в зависимости от количества проб) вносят анализируемый образец (20 $см^3$), добавляют 2 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 $моль/дм^3$. Далее проводят измерения по 10.5.1—10.5.6.

10.5.1 Предварительно сформированный РПЭ помещают в ячейку № 1, содержащую раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 $моль/дм^3$. При потенциале 0,100 В в течение 20 с осуществляют электрохимическую очистку электрода.

10.5.2 Задают потенциал 0,100 В и электрод переносят из ячейки № 1 в ячейку № 2, содержащую ионы ртути (II) в растворе азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 $моль/дм^3$. При

потенциале минус 0,900 В в течение 60 с проводят дополнительное выделение ртути на поверхность электрода.

10.5.3 Электрод помещают в ячейку № 3, содержащую раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3. При потенциале 0,100 В в течение 30 с проводят очистку ртутной пленки.

10.5.4 Электрод с регенерированной ртутной пленкой помещают в ячейку № 4, содержащую раствор ионов меди массовой концентрации 0,75 мг/дм^3 на фоне раствора соляной кислоты молярной концентрации c (HCL) = 0,1 моль/дм^3, и проводят электроконцентрирование меди при потенциале минус 0,900 В в течение 1 мин.

10.5.5 При величине наложенного потенциала минус 0,900 В модифицированный медью РПЭ помещают в ячейку № 5, содержащую раствор пробы, и проводят электроконцентрирование Se (4+) при потенциале минус 0,475 В в течение 3 мин.

10.5.6 Задают потенциал минус 0,475 В и электрод с образовавшимся электроконцентратом Cu_2Se переносят в ячейку № 6, содержащую раствор азотной кислоты молярной концентрации c (HNO_3) = 0,1 моль/дм^3, где проводят электрорастворение концентрата и регистрируют вольтамперограммы. Значение потенциала изменяется в интервале от минус 0,475 В до минус 0,900 В со скоростью 200 мВ/с. Вольтамперограмму регистрируют в переменнотоковом режиме.

10.6 Регистрация вольтамперограммы анализируемого раствора пробы с добавкой АС раствора селена

После выполнения регистрации вольтамперограммы анализируемого раствора пробы в стакан с анализируемым раствором вносят пипеткой добавку АС раствора селена. Объем добавки ($V_Д$), который не должен превышать 2,0 см^3, подбирают таким образом, чтобы после ее внесения высота пика на вольтамперограмме увеличивалась в 1,5 ÷ 2,0 раза. По окончании измерения на экране монитора будет выведена вольтамперограмма анализируемого раствора с добавкой АС раствора селена.

Регистрацию вольтамперограмм повторяют до тех пор, пока относительная разность высот пиков в двух последних вольтамперограммах не будет превышать 5 %—8 %.

11 Вычисление результатов измерений

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений проб безалкогольных напитков, питьевой и минеральной воды, а также расчет массовой концентрации селена в пробе выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов селена, а также расчет массовой концентрации селена в анализируемой пробе проводят следующим образом:

11.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднеарифметическое значение (I_1) не менее чем из двух значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой АС селена. Получают значение I_2.

11.2 Массовую концентрацию селена в пробе X, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{I_1 C_{АС} V_{АС}}{(I_2 - I_1) V_{пр}}, \qquad (2)$$

где $C_{АС}$ — массовая концентрация АС селена, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_{АС}$ — объем добавки АС селена, см^3;

I_1 — значение максимального тока селена в анализируемой пробе, А;

I_2 — значение максимального тока селена в пробе с добавкой АС селена, А;

$V_{пр}$ — объем пробы, взятой для анализа, см^3.

11.3 Вычисления по 11.2 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

11.4 Расхождение между результатами двух параллельных определений анализируемой пробы

не должно превышать предела повторяемости, приведенного в таблице 1. Результаты измерений считают приемлемыми при условии

$$|X_1 - X_2| \le r.$$

Абсолютное значение предела повторяемости r, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r = 0{,}01\, r_{отн} \cdot \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

где 0,01 — множитель для перехода от процентов к абсолютным значениям или объемной доле,

значение $r_{отн}$ в процентах приведено в таблице 1.

11.5 За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение X, мг/дм^3, результатов двух параллельных определений, удовлетворяющих условию приемлемости (11.4).

Если условие приемлемости (11.4) не выполняется, то проводят повторные измерения по 10.3 и проверяют приемлемость результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, в соответствии с 5.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

Примечание — При измерении по варианту Б для вычисления массовой концентрации селена в анализируемом образце массовую концентрацию селена в анализируемом растворе пробы ($X_м$, мг/дм^3) умножают на 1.1 (коэффициент разбавления соляной кислотой).

12 Оформление результатов измерений

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X},\ \text{мг/дм}^3,\ P = 0{,}95 \pm \delta;$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение n результатов измерений массовой концентрации селена, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$\pm\delta$ — границы относительной погрешности, %, (таблица 1).

В случае, если содержание селена ниже или выше границ диапазона измерений, гарантированных настоящим стандартом (таблица 1), результаты представляют в виде $X < 0{,}0003$ мг/дм^3 или $X > 0{,}50$ мг/дм^3.

13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, $m = 2$), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 1, или к критической разности для двух среднеарифметических значений результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. При разногласиях между двумя сторонами контракта руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 с применением контрольных карт Шухарта.

14.2 Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству каждой лаборатории в соответствии с 4.2 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 и по 7.1.1 ГОСТ Р 8.563.

14.3 Рекомендуется устанавливать не менее одного контролируемого периода в год. В пределах

контролируемого периода получают не менее 20 результатов контрольных измерений для построения контрольных карт Шухарта.

15. Требования безопасности

15.1 Условия безопасного проведения работ

При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

При работе с установками ультрафиолетового излучения использовать вытяжной шкаф и защитные очки.

Соединения селена ядовиты, поэтому хранить их следует в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении основных градуировочных растворов и АС.

15.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений проводит лаборант или химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

Библиография

[1] МИ 2334—2002 Государственная система измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
[2] ТУ 4215-001-20694097—98 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА. Технические условия
[3] ТУ 4215-002-00227703—95 Анализатор вольтамперометрический АВА-2. Технические условия
[4] ТУ 4215-005-52722949—03 Анализаторы вольтамперометрические. Экотест ВА. Технические условия
[5] ТУ 25-1173.103—84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия
[6] ТУ 64-1.973—76 Щипцы тигельные. Технические условия
[7] ТУ 6-09-17-216—88 Кислота селенистая. Технические условия
[8] ТУ 6-09-2878—84 Кислота хлорная. Технические условия
[9] ТУ 6-09-2502—77 Вода обессоленная. Технические условия
[10] ТУ 6-09-3678—74 Калия хлорид ос. ч. Технические условия
[11] ТУ 6-09-3757—82 Медь (II) нитрат 3-водный х.ч.
[12] ТУ 2-036-0224450-014—89 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая. Технические условия
[13] ТУ 2-037-150—86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

УДК 663.86:006.354 ОКС 67.160.20 Н09 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: напитки безалкогольные, вода питьевая, минеральная, инверсионно-вольтамперометрический метод анализа, содержание элементов, селен

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Сдано в набор 03.03.2005. Подписано в печать 04.04.2005. Усл.печ.л. 2,32. Уч.-изд.л. 1,90. Тираж 520 экз. С 902. Зак. 214.

ФГУП «Стандартинформ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «Стандартинформ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «Стандартинформ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru