

Методика

КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ РЕЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ АНИЛИНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, РЕЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ № 08-47/066

В результате аттестации методики установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Характеристика погрешности, δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma(\delta)$,%	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ_c, %
АНИЛИН от 0,00005 до 5,0 вкл.	42	18	22

2. Значение нормативов оперативного контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимость и воспроизводимость) при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (для двух результатов измерений, m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, % (для двух результатов параллельных определений,n=2)
АНИЛИН от 0,00005 до 5,0 вкл.	50	36

2.2 Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с использованием образцов

Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/дм³	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, К, % (Р=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, К, % (Р=0.90)
АНИЛИН от 0.00005 до 5.0 вкл.	42	35

2.3 Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) во всем диапазоне измеряемых содержаний определяемого элемента рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (Р = 0.90)

$$К_д = 0.84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/дм}^3$$

- при проведении внешнего контроля (Р = 0.95)

$$К_д = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/дм}^3.$$

где Δ_x ($\Delta_{x'}$)- характеристика погрешности, соответствующая содержанию определяемого элемента в исходной рабочей пробе (рабочей пробе с добавкой);
$\Delta_x = 0.01 * \delta_x * X$ (X - содержание определяемого элемента в пробе);
$\Delta_{x'} = 0.01 * \delta_{x'} * X'$ (X '- содержание определяемого элемента в пробе с добавкой).

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора УНИИМ
_____ И.Е.Добровинский
"___" _____ 1996 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ВНПФ"ЮМХ"
_____ Г.Б.Слепченко
"___" _____ 1996 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
_____ В.Г.Упаков
"___" _____ 1996г.

Томский политехнический университет
ТОО *"ЮМХ"*

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ТОО "ЮМХ"

Слепченко Г.Б.
1996 г

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НР ТПУ

Ушаков В.Я.
1996 г

МЕТОДИКА

количественного химического анализа проб питьевых, речных, природных и сточных вод на содержание анилина методом инверсионной вольтамперометрии

СОГЛАСОВАНО
Гл.метролог аккредитованной
метрологической службы ТЦСМ

Пикула Н.П
"8" 10 1996г

ТОМСК - 1996

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб питьевых, речных, поверхностных природных и сточных вод и устанавливает порядок определения массовой концентрации анилина методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Методика предназначена для использования в экологических, санитарных и химических лабораториях предприятий, организаций, центров и контролирующих служб.

Диапазон определения массовых концентраций анилина составляет от 0,00005 до 5,0 мг/дм^3.

Определению анилина не мешают мезидин, нитроанилин, р-бутиланилин, фенолы, о-,р-аминофенолы, присутствие которых возможно в сточных водах анилино-красочной и коксохимической промышленности.

При определении содержания анилина в анализируемых водах не требуется химической пробоподготовки. При содержании анилина в анализируемых пробах в интервале концентраций от 0,05 до 0,001 мг/дм^3 возможно его прямое инверсионно-вольтамперометрическое определение. Если содержание компонента в пробе выходит за верхнюю границу данного диапазона производится разбавление подготовленной к измерению пробы бидистиллированной водой.

При содержании анилина в диапазоне концентраций от 0,00005 до 0,001 мг/дм^3 применяется его сорбционное выделение на сорбенте стиросорб (по 7.1.8) по 10.4. настоящей методики.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-96	Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.019-79	ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.4.009-83	ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. 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	Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 4212-76 (СТ СЭВ 810-77)	Реактивы. Методы приготовления электролитов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4228-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4233-77	Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5381-72	Редуктор. Технические условия
ГОСТ 5819-78	Анилин. Технические условия
ГОСТ 5837-78	Натрий кислый виннокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 8625-77	Манометр. Технические условия
ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73)	Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 9736-91	Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 13861-89Е (ИСО 2503-83)	Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия
ГОСТ 14261-77	Кислота хлористоводородная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83Е	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 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, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75	Калий марганцевокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклян-

	ные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75)	Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

3 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Границы относительной погрешности (и ее составляющих) результатов анализов проб питьевых, речных, поверхностных природных и сточных вод на содержание анилина указаны в таблице 1.

Таблица 1 - Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95 при определении концентрации анилина в водах методом ИВ

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, мг/дм^3	Характеристика погрешности, δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma\left(\overset{0}{\delta}\right)$,%	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ_c,%
АНИЛИН от 0,00005 до 5,0 включ.	42	18	22

При соблюдении всех регламентируемых условий выполнения анализа и проведении его в точном соответствии с методикой анализа границы возможных значений погрешности (и ее составляющих) результатов анализа проб вод для всего диапазона определяемых содержаний анилина при доверительной вероятности P=0,95 не превышают значений, приведенных в таблице 1

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика ИВ-измерений основана на проведении электродного процесса адсорбционного концентрирования анилина на поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода с последующим электрохимическим растворением (окислением) и одновременной регистрацией аналитического сигнала анилина при определенном потенциале, характерном для данного соединения.

Процесс электроокисления анилина на поверхности электрода проводится в постояннотоковом режиме при линейно меняющемся в сторону положительных значений потенциале с дифференциальной регистрацией вольтамперных кривых (по 1-й производной), т.е. аналитических сигналов анилина. Характерный вид вольтамперограммы (кривой зависимости тока окисления анилина от потенциала развертки) с аналитическим сигналом анилина представлен на рис.1. Регистрируемый максимальный анодный ток анилина (аналитический сигнал) линейно зависит от концентрации определяемого вещества. Потенциал максимального анодного тока анилина в фоновом электролите, представляющим раствор натрия кислого виннокислого ($NaC_4H_5O_6$) концентрации 0,1 моль/дм^3 , находится в диапазоне от +0,80 до +0,90 В (отн.нас.х.с.э). Массовая концентрация анилина в пробе анализируемой воды определяется по методу добавок аттестованных смесей (АС) анилина.

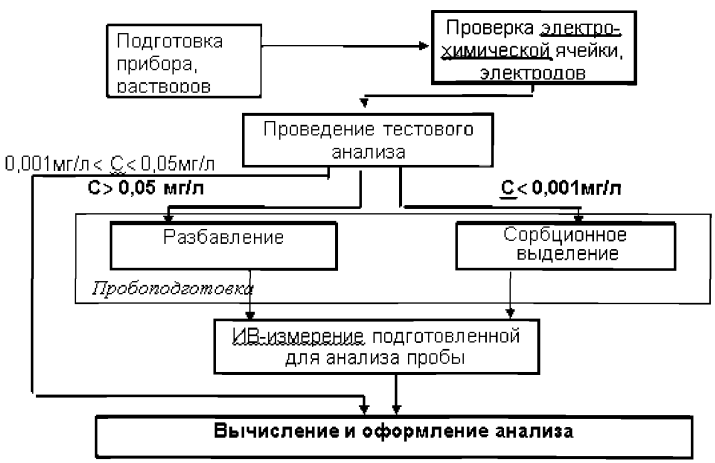

Схема . Основные этапы анализа проб вод на содержание анилина

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.

5.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.1.4 Анилин относится к реактивам 2-го класса опасности. Анилин и его растворы следует хранить в склянках из темного стекла с притертыми пробками в вытяжном шкафу.

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производится лаборантом или химиком-аналитиком, владеющим техникой вольтамперометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб воды производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85. Пробы воды объемом не менее 500 $см^3$ помещают в стеклянные посуды с притертыми пробками, промытые азотной кислотой (1:1), раствором любой щелочи, концентрации 0,1 $моль/дм^3$ (например, гидроксида натрия), а затем бидистиллированной водой и анализируемой пробой. Склянки для отбора пробы должны быть заполнены доверху анализируемой водой для предотвращения окисления кислородом воздуха. К анализу пробы следует приступить не позднее, чем через 2 часа со времени отбора. Если невозможно провести анализ сразу, то для предотвращения биохимического окисления пробу анализируемой воды консервируют соляной кислотой из расчета 1 $см^3$ раствора (1:1) на 100,0 $см^3$ воды и хранят в холодильнике не более двух суток.

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование:

7.1.1. Полярограф ПУ-1 по ГОСТ 22261-76 или ПЛС-1, имеющий встроенную приставку для реализации режима дробного дифференцирования (изготовитель приставки ООО ВНПФ “ЮМХ”) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 по [1];

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером;

или анализатор вольтамперометрический ТА-1 [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

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

7.1.2. Электролитическая ячейка (электрохимический датчик) и электроды:

- индикаторный электрод - стеклоуглеродный (марки СУ-2500) диаметром 1,2..1,5 мм, длиной 8..20 мм и сопротивлением не более 2 кОм;
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 10....20 $см^3$;
- стеклянная трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа с целью удаления кислорода из раствора и перемешивания раствора;

7.1.3. Редуктор по ГОСТ 5381-72 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 8625-77 .

7.1.4. Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104-88Е.

7.1.5. Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 3,0 мкл и погрешностью не более 5% отн.

7.1.6. Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-02 15 по ГОСТ 9736;

- или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 ^{0}С с погрешностью ± 10 ^{0}С;

- или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 ^{0}С с погрешностью ±25 ^{0}С.

7.1.7. Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М [4] (или другой подобного типа).

7.1.8. Патрон сорбционный многоразового использования, заполненный микропористым сорбентом стиросорб 34 МЭГ, зарубежный аналог - стиросорба *Pantyclin* фирмы *Purolite International* (Англия), диаметром 10...12 мм, длиной 20...25 мм и содержанием стиросорба (0,15 ± 0,01) г (см. 10.2.1).

7.1.9. Шланги эластичные силиконовые для пропускания пробы и элюента через сорбционный патрон.

7.1.10. Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435-72.

7.2. Посуда:

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

7.2.2. Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0, 250,0; 500,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$, бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0; 20,0 $см^3$; пробирки мерные с притертыми пробками вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3. Бутыли из стекла с притертыми или винтовыми пробками с номинальной вместимостью 100...500 $см^3$ для хранения растворов, отбора и хранения проб воды.

7.2.4. Кварцевые стаканчики вместимостью 15 - 20 $см^3$.

7.2.5. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.6. Сменные наконечники к дозаторам на 0,01...1,0 $см^3$.

7.3. Реактивы и материалы:

7.3.1. Стандартные образцы состава раствора анилина с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация анилина в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $мг/см^3$. Например ОСО 87 МЭП 008-91 с массовой концентрацией анилина 1,00 $мг/см^3$ и погрешностью 0,01 $мг/см^3$ (раствор - серная кислота концентрации 0,02 $моль/дм^3$), утвержденный метрологической службой ЦСИ Минэкологии РФ.

7.3.2. Анилин по ГОСТ 5819 хч.

7.3.3. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328 хч.

7.3.4. Спирт этиловый ректификат, технический по ГОСТ 18300.

7.3.5. Калий хлористый [5].

7.3.6. Ацетонитрил [6] свежеперегнанный.

7.3.7. Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 осч или по ГОСТ 4461 хч.

7.3.8. Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 осч или по ГОСТ 3118 хч.

7.3.9. Вода бидистиллированная [7] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.10. Натрий кислый виннокислый ГОСТ 5837 чда.

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

7.3.12.Бумага индикаторная универсальная [8].

7.3.13. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры беззольные («красная» или «синяя» или «зеленая лента»).

7.3.14. Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ. Реактив по 7.3.2 применяется при отсутствии стандартных образцов.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 $\pm$ 10)°С
- Атмосферное давление (97 $\pm$ 10) кПа
- Относительная влажность (65 $\pm$ 15) %
- Частота переменного тока (50 $\pm$ 5) Гц
- Напряжение в сети (220 $\pm$ 10) В

Конкретные условия регистрации аналитических сигналов определяемого элемента приведены в разделах 9,10 настоящей методики.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка приборов к работе

Подготовка и проверка полярографа или вольтамперометрических анализаторов (СТА, АМВ или др.), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1. Устанавливают следующий режим работы приборов:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим работы с линейной разверткой потенциала;
- дифференциальный режим регистрации вольтамперограмм;
- начальное значение потенциала ($-0{,}10 \pm 0{,}02$) В;
- конечное значение потенциала развертки ($1{,}10 \pm 0{,}02$) В;
- чувствительность прибора по току : $2{,}5.10^{-10}$ ...1 10^{-9} А/мм в зависимости от содержания анилина в пробе;
- скорость линейной развертки потенциала 10,0 ... 20,0 мВ/с;
- время электролиза 20....40 с.

9.2. Подготовка лабораторной посуды

9.2.1. Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают водным раствором гидроксида натрия, приготовленного из расчета 1 - 2 г гидроксида натрия на 100 $см^3$ раствора. Затем многократно промывают бидистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Кварцевые стаканчики после анализа в них проб, содержащих большое количество органических веществ, рекомендуется дополнительно прокалить в муфельной печи при температуре (300 ± 50) ^{0}С в течение 15...20 мин.

Сменные кварцевые стаканчики хранят в сухом виде под стеклянным колпаком.

9.3. Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1. Индикаторный стеклоуглеродный электрод представляет собой стеклоуглеродный стержень диаметром 1,5...2,0 мм, вклеенный с помощью эпоксидной смолы в вытянутый конец стеклянной трубки с внешним диаметром 5 - 6 мм или вставленный в нее под давлением так, чтобы длина выступающей наружу части стержня (рабочей поверхности) стеклоуглерода составляла 8 - 12 мм. Контакт электрода с прибором осуществляется с помощью металлического токоподвода и стандартного разъема.

Допускается использование торцовых индикаторных стеклоуглеродный электродов с диаметром рабочей части 5 – 7 мм.

Для повышения чувствительности и воспроизводимости измерений стеклоуглеродные электроды подвергают электрохимической обработке (по методике ООО ВНПФ "ЮМХ", г.Томск). Обработанный электрод позволяет проводить съемку вольтамперных кривых без регенерации его поверхности путем протирания. Активированный электрохимически электрод хранят на воздухе.

9.3.2. Подготовка к работе электрода сравнения.

В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод. При первом заполнении хлорсеребряный электрод заполняют насыщенным раствором хлорида калия и выдерживают не менее 2 часов для установления равновесного значения потенциала.

9.4. Приготовление растворов

9.4.1. Фоновый электролит - раствор натрия кислого виннокислого концентрации 0,1 моль/дм^3 готовят следующим образом:

на аналитических весах берут навеску (1,72 ± 0,01) г натрия кислого виннокислого, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в 20 - 30 см^3 бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.2. Элюент (смесь бидистиллированной воды и ацетонитрила) готовят следующим образом:

в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 с помощью пипетки вносят 40,0 см^3 ацетонитрила и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.3. Основной раствор (ОР), содержащий 0,100 мг/см^3 = 100,0 мг/дм^3 анилина готовят одним из следующих способов:

а) приготовление из стандартных образцов состава растворов с аттестованной концентрацией анилина 1,0 мг/см^3 = 1000,0 мг/дм^3 :

в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 с помощью пипетки вносят 5,0 см^3 стандартного образца состава анилина и доводят объем до метки этиловым спиртом;

б) приготовление из анилина:

в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 10 - 20 см^3 этилового спирта (ректификат). Затем с помощью пипетки вносят в колбу (0,098±0,001) см^3 свежеперегнанного анилина и доводят объем до метки этиловым спиртом.

Концентрация анилина в приготовленном растворе составляет 100,0 мг/дм^3 с погрешностью, не превышающей 3 % отн.

Основной раствор устойчив в течение 3 - 4 месяцев. Его хранят в темном месте в колбе с притертой крышкой.

9.4.4. Аттестованные смеси серий АС-1 (10,0 мг/дм^3 анилина), АС-2 (1,0 мг/дм^3 анилина) готовить последовательными разбавлениями основного раствора этиловым спиртом в мерных пробирках с притертыми крышками вместимостью 10,0 см^3 согласно таблице 2.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) анилина

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора	Код полученного (АС) раствора
100,0	1,0	10,0	10,0	АС-1
10,0	1,0	10,0	1,00	АС-2

АС-1 устойчив в течение 10 дней, АС-2 - в течение 4 дней.

Аттестованные смеси анилина хранят в темном месте в мерных пробирках с притертыми крышками.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализов проб вод для определения массовой концентрации анилина методом ИВ выполняют следующие операции *на примере серийных полярографов (ПУ-1):*

10.1. Проверка стаканчиков, фонового электролита и электрода на чистоту

10.1.1. В кварцевый стаканчик вместимостью 15...20 см^3 с помощью пипетки вносят 10,0 см^3 фонового электролита - раствор натрия кислого виннокислого концентрации 0,10 моль/дм^3. Стаканчик с фоновым электролитом помещают в электролитическую ячейку, подключают электрод сравнения.

10.1.2. Включают газ для удаления кислорода из раствора путем продувки азота через раствор в течение 60 с.

10.1.3. Устанавливают чувствительность прибора, равную $5*10^{-10}$А/мм.

10.1.4. Опускают индикаторный электрод в раствор, находящийся в стаканчике в электролитической ячейке.

10.1.5. Проводят процесс накопления анилина при потенциале -0,10 В в течение 20...40 с.

10.1.6. По окончании электролиза отключают газ и через 10-20 с начинают регистрацию вольтамперной кривой в диапазоне потенциалов от -0,10 до +1,00 В (отн.нас.хс.э.).

10.1.7. Повторяют три раза операции по 10.1.5 ... 10.1.6.

10.1.8. При отсутствии на вольтамперограмме пиков анилина в диапазоне потенциалов от +0,80 до +0,90 В или наличии на вольтамперных кривых аналитического сигнала определяемого вещества с высотой менее 2 мм, стаканчик и фоновый электролит считают готовыми к проведению анализа. В противном случае стаканчик с раствором вынимают из электролитической ячейки, выливают из него фоновый электролит, многократно промывают его бидистиллированной водой и фоновым электролитом и повторяют операции по 10.1.1...10.1.7.

10.1.9. Отключают электроды от прибора, вынимают стаканчик с раствором из ячейки и выливают содержимое стаканчика.

10.2. Проверка работы индикаторного электрода

Перед проведением ИВ-измерений в ячейке с анализируемой пробой необходимо проверить работу СУЭ по контрольным пробам анилина. Для этого выполняют следующие операции :

10.2.1. В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10,0 $см^3$ вносят 0,02 $см^3$ аттестованной смеси анилина концентрации 1,00 $мг/дм^3$ (контрольная проба анилина). Помещают стаканчик с контрольной пробой анилина в электрохимическую ячейку и проводят операции по 10.1.1.-10.1.7.

10.2.2. Измеряют мерительной линейкой аналитический сигнал анилина (высоту анодного тока) от остаточного тока до вершины пика, как указано на рис.1. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из 3-х измерений (I_1).

10.2.3. В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке вносят повторно такую же добавку аттестованной смеси анилина. Проводят измерения по 10.1.1....10.1.7 и 10.2.2. в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала анилина с добавкой АС (I_2).

10.2.4. Концентрацию (X) анилина в контрольном образце рассчитывают по формуле :

$$X = \frac{I_1 * Сд * Vд}{(I_2 - I_1) * V_{пробы}},$$

полагая Сд=1,00 $мг/дм^3$, Vд=0,02 $мг/дм^3$, $V_{пробы}$=10,0 $см^3$

где:

X - содержание анилина в анализируемой пробе, $мг/дм^3$,

Сд - концентрация аттестованной смеси анилина, из которого делается добавка к анализируемой пробе, $мг/дм^3$;

$V_д$ - объем добавки анилина, $см^3$;
I_1 - величина максимального анодного тока анилина в анализируемой
пробе, А;
I_2 - величина максимального анодного тока анилина в пробе с добавкой АС, А;
$V_{пробы}$ - объем пробы анализируемой воды, $см^3$.

10.2.5. Если полученное значение концентрации анилина не отличается от контрольного значения, равное 0,002 мг/$дм^3$ более чем на 35%, то электрод считают пригодным к работе.

10.2.6. Если полученное значение концентрации анилина отличается от контрольного (0,002 мг/$дм^3$) более, чем на 35%. то операции по 10.2.1...10.2.6 повторяют с другим стаканчиком, с другим фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет более чем 35%, то заменяют индикаторный СУЭ на другой.

10.3. Проведение тестового прямого определения концентрации анилина

10.3.1. В кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по 101. вносят (0,17±0,01) г натрия кислого виннокислого, затем 10,0 $см^3$ анализируемой воды.

10.3.2. Стаканчик с пробой помещают в электрохимическую ячейку и проводят операции по 9.1.1, чувствительность прибора по току при этом устанавливают равной (2,5...5) 10^{-10} А/мм.

10.3.3. Проводят операции по 10.1.2...10.1.7 три раза.

10.3.4. Измеряют мерительной линейкой величину аналитического сигнала анилина (анодный пик в диапазоне потенциалов от +0,80 до +0,90 В) от остаточного тока до вершины пика, как указано на рис.1. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из 3-х измерений.

10.3.5. Если высота анодного пика анилина на вольтамперной кривой меньше 6 мм при чувствительности по току $2,5.10^{-10}$ А/мм или пик анилина отсутствует вообще, то вносят добавку 0,01 $см^3$ АС анилина концентрации 1,00 мг/$дм^3$ и повторяют операцию по 10.1.5....10.1.7. и 10.3.4. Если высота анодного пика анилина на вольтамперной кривой пробы с добавкой вырастет более чем в 2 раза, то концентрация анилина в пробе меньше 0,001 мг/$дм^3$ и недоступна для

прямого инверсионно-вольтамперометрического определения. В этом случае проводят предварительное сорбционное выделение анилина из анализируемой пробы по 10.4.2 (объем пробы при этом берется равным 100 - 400 $см^3$).

В случае, если анодный пик анилина на вольтамперной кривой пробы с добавкой 0,01 $см^3$ АС анилина концентрацией 1,00 $мг/дм^3$ вырастет, по сравнению с пиком анилина в пробе, но менее чем в 2 раза, то анилин из данной пробы выделяют так же сорбционным способом по 10.4.2, но объем пробы берется не более 100-200 $см^3$.

10.3.6. Если величина анодного пика анилина на вольтамперной кривой пробы будет больше 6 мм при чувствительности $2{,}5.10^{-10}$ А/мм, то необходимо сделать добавку АС анилина в таком объеме, чтобы высота пика анилина на вольтамперной кривой увеличилась примерно в 2 раза. Рекомендуемые добавки АС анилина приведены в таблице 3. Суммарный объем добавок АС не должен превышать 0,2 $см^3$, а концентрация анилина, создаваемая добавкой в объеме анализируемого раствора в стаканчике (10,0 $см^3$) не должен превышать 0,05 $мг/дм^3$.

Далее переходят к действиям по 11 “Вычисление и оформление результатов анализа”.

10.3.7. Если высота анодного пика анилина на вольтамперной кривой пробы не вырастет от добавки АС анилина, создающей концентрацию анилина в объеме анализируемого раствора 0,05 $мг/дм^3$ или вырастет менее чем в 2 раза, то повторяют операции по 10.4. уменьшив объем анализируемой пробы воды до 1,0 – 5,0 $см^3$ (т.е. проводят разбавление) и доводят общий объем раствора в стаканчике до 10,0 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.4. Подготовка пробы для сорбционного выделения

Для анализа проб речных, поверхностных природных, питьевых и сточных вод на содержание анилина в диапазоне концентраций 0,00005 - 0,001 $мг/дм^3$ (по 10.3.5.) методом ИВ в качестве пробоподготовки используют сорбционное выделение (твердофазная экстракция) на сорбенте стиросорб. Выбранные условия выделения, позволяют исключить влияние неорганических составляющих водной матрицы, а также органических веществ, носящих кислый характер (фенолы, гуминовые и фульвокислоты). Адсорбированный анилин элюируется с сорбента, заключенного в сорбционный патрон и затем определяется методом анодной ИВ. В процессе пробоподготовки достигается концентрирование анилина, причем коэффициент концентрирования равен отношению объемов пробы и элюата.

10.4.1. Подготовка к работе сорбционного патрона и проверка чистоты сорбента

Сорбционный патрон представляет собой полый цилиндр внутренним диаметром 9...10 мм и длиной 20...25 мм, выполненный из стеклопластика. С обеих сторон он герметично закрыт тефлоновыми заглушками, снабженными патрубками, внутренним диаметром 2..3 мм и длиной 7...8 мм. Внутренний объем патрона составляет (3,0 ± 0,3) $см^3$. Внутри патрона находится (0,15 ± 0,01) г микропористого сорбента 34МЭГ - стиросорб. При этом, объем внутреннего пространства патрона, свободного от сорбента составляет 1 $см^3$. Это свободное пространство оставляется для увеличения объема стиросорба при набухании его в воде.

Сорбционный патрон подготавливают путем последовательного промывания его смесью 10-15 мл органического растворителя, смешивающегося с водой (этанол, ацетон) и 30-40 мл тридистиллированной воды. Сорбент поддерживают в набухшем состоянии, избегая его высыхания. После окончания работы сорбционный патрон хранят в стаканчике с дистиллированной водой.

Перед проведением концентрирования проводят контроль чистоты стиросорба от примесей анилина. Для этого через патрон при помощи перистальтического насоса пропускают 10,0 $см^3$ смеси воды и ацетонитрила (3:2) со скоростью 2 - 3 $см^3$/мин. Далее, этот раствор собирают в стаканчик, предварительно проверенный на чистоту, в который внесено (0,17 ± 0,02) г натрия кислого виннокислого ($NaC_4H_5O_6$). Стаканчик помещают в анализатор и проводят ИВ измерения на содержание анилина по 10.1 настоящей методики.

В случае отсутствия в элюате примесей анилина патрон считают готовым для проведения концентрирования. В противном случае следует промыть сорбент еще одной порцией элюента и повторить ИВ измерение промывного раствора на выходе из патрона.

10.4.2. Сорбционное концентрирование анилина из водных растворов с концентрацией анилина 0,00005-0,001 мг/$дм^3$ (речные, поверхностные природные, питьевые и сточные воды)

10.4.2.1. На анализ берут 100 - 500 $см^3$ анализируемой воды. Доводят значение pH пробы воды до 9-10 раствором гидроксида натрия, концентрации 2 моль/$дм^3$ (если для анализа используют консервированные пробы воды с pH 9-10, то подщелачивания не требуется). Пробы воды, содержащие взвешенные вещества (природные воды), предварительно фильтруют через бумажные фильтры. Если после

подщелачивания выпадает осадок основных солей и гидроксидов, пробу также фильтруют через бумажный фильтр.

10.4.2.2. Подщелоченную пробу пропускают через сорбционный патрон со скоростью 4 - 5 $см^3$/мин.

10.4.2.3. После пропускания анализируемой воды сорбент промывают путем прокачивания через него 20 - 30 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.4.2.4. Десорбцию анилина из патрона проводят элюентом (смесью бидистиллированной воды и ацетонитрила в соотношении (3:2)) объемом 10 $см^3$, пропуская его через патрон со скоростью 1-2 $см^3$/мин. Элюат собирают в стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по 10.1, в который внесено (0,17 ± 0,02) г натрия кислого виннокислого. Далее проводят ИВ-измерение подготовленной пробы по 10.5.

10.5. ИВ-измерения при анализе пробы

10.5.1. В стаканчик емкостью 15...20 $см^3$, подготовленный к проведению измерений по 10.1, помещают навеску (0,17 ± 0,01)г натрия кислого виннокислого, затем вносят с помощью пипетки 10,0 $см^3$ подготовленную по 10.4 пробу анализируемой воды .

10.5.2. Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электролитическую ячейку.

10.5.3. Повторяют последовательно операции по 10.1.5...10.1.7.

10.5.4. Если высота анодного пика анилина будет меньше 6 мм, то необходимо увеличить чувствительность прибора.

10.5.5. Операции по 10.1.5...10.1.7 повторяют три раза в выбранных условиях.

10.5.6. Измеряют мерительной линейкой высоту анодного пика анилина, максимум которого находится в диапазоне потенциалов (от +0,80 до + 0,90) В.

Измерение высоты анодного пика проводят, как показано на рисунке 1.

10.5.7. В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси анилина в таком объеме, чтобы высота анодного пика анилина на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового электролита. Рекомендуемые добавки аттестованных смесей известной концентрации и чувствительности прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые добавки аттестованной смеси и чувствительности прибора при регистрации вольтамперограммы анилина при анализе вод

Диапазон определяемых концентраций анилина, мг/дм^3	Способ определения	Концентрация аттестованной смеси, мг/дм^3	Рекомендуемый объем добавок АС, см^3	Чувствительность, А/мм
0,00005...0,001	сорбционное концентрирование	1,0	0,01...0,10	$2,5.10^{-10}$
0,001 ... 0,005	прямое определение	1,0	0,01...0,10	$2,5.10^{-10}$
0,005 0,05		1,0...10,0	0,10	$2,5.10^{-10}$... 1.10^{-9}
0,05 5,0	разбавление	1,0...10,0	до 0,2	$2,5.10^{-10}$... 1.10^{-9}

10.5.8. Проводят регистрацию вольтамперных кривых аналогично операции по 10.1.5...10.1.6 три раза.

10.5.9. Измеряют высоты анодных пиков анилина в пробе с добавкой АС по 10.3.6.

10.5.10. Выливают содержимое стаканчика.

10.5.11. Промывают стаканчик многократно бидистиллированной водой и затем фоновым электролитом. Проверяют стаканчик на чистоту по 10.1 настоящей методики.

10.5.12. При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 4.

Таблица 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность, время элза, объем пробы)	Определяемый компонент	Высота пика компонента в пробе, мм, или тока , А	Добавка АС ($V_д$, $см^3$, $С_{доб}$,мг/д $м^3$	Высота пика компонента после добавки АС, мм, или ток, А

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Обработку результатов измерений аналитических сигналов - высот анодных пиков - определяемого вещества и расчет концентраций анилина в пробах анализируемой воды проводят следующим образом:

11.1. Расчет величин аналитических сигналов или анодных пиков

11.1.1. Для определяемого элемента рассчитывают среднее из трех значений высот анодных пиков, полученных при 3-х кратной регистрации вольтамперограммы пробы, не учитывая первую вольтамперограмму.

11.1.2. По средней высоте анодного пика для данного элемента вычисляют значение аналитического сигнала элемента по формуле:

$$I_i = h_i \cdot \alpha ,$$

где: I_i - величина максимального анодного тока данного элемента в данной пробе; А;

h_i - средняя высота пика элемента в пробе, мм;

α - чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм.

Такой расчет проводят для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы (i = 1) и пробы с добавкой АС элемента (i =2).

11.1.3. Если регистрация вольтамперограмм пробы и пробы с добавками АС проводится без изменения чувствительности прибора, то операции по 11.1.2 можно не проводить, используя в дальнейших расчетах величины высот пиков(мм) вместо токов пиков (А).

11.2. Расчет содержания анилина в пробе

11.2.1. Содержание анилина в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пробы}}$$

где: X - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси анилина, из которого делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки АС анилина, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока анилина в анализируемой пробе, А;

I_2 - величина максимального анодного тока анилина в пробе с добавкой АС, А;

$V_{пробы}$ - объем пробы анализируемого воды, см^3 (или навески пробы, г).

11.2.2. Аналогичные вычисления проводят по 11.1.1÷11.2.1 для второй параллельной анализируемой пробы и получают соответственно значения X' и X".

11.2.3. Результаты измерений и вычислений рекомендуется оформлять записью в журнале по форме, приведенной в таблице 5.

Таблица 5 - Рекомендуемая форма записи результатов анализа проб

Проба (номер, характеристика)	Номер параллельного определения	Содержание элемента в каждой параллельной пробе, мг/дм^3	Средний результат анализа, мг/дм^3	Расхождение между результатами параллельных проб, мг/дм^3	Норматив контроля сходимости	Вывод по сходимости

11.2.4. Таким образом по двум параллельным определениям получают два значения концентрации X' и X" . Далее рассчитывают среднее арифметическое:

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

Определяют допускаемое расхождение между параллельными определениями, используя значение норматива оперативного контроля сходимости, d, приведенное в таблице 6 :

d = 36 % отн. = 0,36 * X , мг/дм^3.

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого: $|X' - X''| \leq d$, то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа. В противном случае анализ следует повторить, используя резервную пробу.

11.2.5. По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность, Δ , используя значение характеристики относительной погрешности, приведенное в таблице 1 :

δ = 42 % отн.

$\Delta = 0,01 * \delta * X = 0,42 * X$, мг/дм^3.

11.3. Форма представления результата анализа

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

результат анализа (X, мг/дм^3),

характеристика погрешности (δ ,%), P=0,95

или

(X $\pm\Delta$), мг/дм^3 , P = 0,95 , где $\Delta = 0,01 * \delta * X$, мг/дм^3

Значения содержания анилина в пробе и погрешности должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Контроль сходимости результатов параллельных определений при анализе каждой пробы проводят по двум параллельным результатам анализа одной и той же пробы, полученным в одинаковых условиях, по 11.2.5 настоящей методики.

Оперативный контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

12.2. Контроль воспроизводимости проводят по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях, предусмотренных методикой анализа, Xa' и Xa" (например, двумя операторами в один день, или одним оператором в два последующие дня и т.д.).

Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации,

$$X_a^{/} = \frac{X_a^{/} + X_a^{//}}{2}$$

Определяют допускаемое расхождение между результатами анализа, используя значение норматива оперативного контроля воспроизводимости, D, приведенное в таблице 6 .

$$D = 50\ \%\ отн. = 0{,}50 * Ха\ ,\ мг/дм^3.$$

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

$$| Ха' - Ха'' | \leq D.$$

В противном случае один результат или оба неверны, анализ повторить.

Контроль воспроизводимости проводится также при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора. Этот контроль проводит ответственный за проведение оперативного контроля в лаборатории. Как правило, он проводится не реже одного раза в месяц.

Таблица 6 - Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при определении концентрации анилина методом ИВ при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (для двух результатов измерений, m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, % (для двух результатов параллельных определений, n=2)
АНИЛИН от 0,00005 до 5,0вкл.	50	36

12.3. Контроль точности результатов анализа можно проводить по следующим вариантам:

12.3.1. В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов (ГСО или ОСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов, например стандартные образцы природных вод с аттестованным содержанием анилина. Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, образцами для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО или ОСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций. Добавка делается на самой ранней стадии (до пробоподготовки): разбавления или концентрирования .

В этом случае расхождение между результатом анализа стандартного образца и аттестованным значением содержания компонента в нем не должно превышать значения К, определенного по таблице 7:

$$| X - Cат | \leq К,$$

где Сат - аттестованное значение содержания компонента в образце для контроля;

X - результат анализа образца для контроля ;

К - норматив оперативного контроля точности.

- при внешнем оперативном контроле (P=0,95)

К= 42 % отн = 0,42 * X, мг/дм^3

- при внутрилабораторном оперативном контроле (P=0,90)

К= 35 % отн = 0,35 * X, мг/дм^3

Таблица 7 - Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при определении концентрации анилина методом ИВ (с использованием образцов для контроля)

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, мг/дм^3	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, К, % (P=0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, К, % (P=0,90)
АНИЛИН от 0,00005 до 5,0 вкл.	42	35

12.3.2. По другому варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ОСО или ГСО определяемого компонента. К добавкам предъявляется ряд требований:

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

- проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых содержаний компонента.

Контроль проводится в этом случае по результатам анализов пробы до (Xn) и после (Xпд) введения добавки определяемого элемента концентрации Сд в исходную пробу. Разница между найденной (Xд = Xпд - Xn) и вводимой, Сд , концентрацией добавки по абсолютной величине не должна превышать значения $К_1$:

$$| Xпд - Xn - Сд | \leq К_1.$$

Значение $К_1$ для данного результата анализа Xn определяется по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (Р=0,90)

$$K_1 = 0{,}84\sqrt{(\Delta \times_{пд})^2 + (\Delta \times_n)^2}$$, мг/дм^3

- при проведении внешнего контроля (Р=0,95):

$$K_д = \sqrt{(\Delta X_{пд})^2 + (\Delta X_n)^2}$$, мг/дм^3

где:

Δx_n ($\Delta x_{пд}$) - характеристика погрешности, соответствующая содержанию определяемого элемента в исходной рабочей пробе (рабочей пробе с добавкой);

$\Delta x_n = 0{,}01 * \delta_x * X_n$ (X_n - содержание определяемого элемента в пробе);

$\Delta x_{пд} = 0{,}01 * \delta_{x\ пд} * X_{пд}$ ($X_{пд}$- содержание определяемого элемента в пробе с добавкой)

12.4. Для удобства пользователю численные значения нормативов оперативного контроля для некоторых результатов анализа (Х) при проведении внутрилабораторного контроля приведены в таблице 8. Значения K_1 в данной таблице рассчитаны для частного случая, когда введенная добавка по концентрации примерно равна содержанию компонента в пробе:

$K_1 = 0{,}50 * X$, мг/дм^3.

Для промежуточных значений концентраций Х в таблице 8 можно использовать метод линейной интерполяции.

Таблица 8 - Некоторые значения нормативов оперативного внутрилабораторного контроля (сходимости, воспроизводимости, точности) результатов анализа различных вод на содержание анилина методом ИВ

Х,мг/дм^3	d,мг/дм^3	D,мг/дм^3	К,мг/ дм^3	К1,мг/дм^3
0,00005	0,00002	0,000025	0,000018	0,000025
0,00010	0,00003	0,000050	0,000035	0,000050
0,0020	0,00072	0,00010	0,00070	0,0010
0,0050	0,0018	0,0025	0,0017	0,0025
0,010	0,0036	0,0049	0,0035	0,005
0,020	0,0072	0,0010	0,0070	0,010
0,050	0,018	0,024	0,018	0,025
0,10	0,036	0,049	0,035	0,05
0,50	0,072	0,24	0,176	0,25
1,00	0,36	0,50	0,35	0,50
2,00	0,72	1,00	0,70	1,00
4,00	1,44	2,00	1,41	2,00
5,00	1,80	2,50	1,76	2,50

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИЛИНА

Смотри «Руководство пользователя»
Определение анилина An .

```
*T
1,1,1,   ( ячейка1,ячейка2,ячейка3,)
300,0,0,1,0,  ( подготовка р-ра время,потенциал,УФО,ГАЗ,МЕШ,)
0,0,0,1,0,  ( обработка р-ра,УФО,ГАЗ,МЕШ,)
0,0,0,0,0,1,0, ( обработка эл-да время,цикл,пот1,пот2,УФО,ГАЗ,МЕШ,)
0,0,0,1,0,  ( очистка эл-да время,потенциал,УФО,ГАЗ,МЕШ,)
20,-100,0,1,0, ( накопление время,потенциал,УФО,ГАЗ,МЕШ,)
5,200,   ( успокоение время,потенциал,)
15,1100,  ( развертка скорость,потенциал конца развертки,)
An,850,100, ( элемент,потенциал,ширина зоны,)
  ,0,0,   ( элемент,потенциал,ширина зоны,)
  ,0,0,   ( элемент,потенциал,ширина зоны,)
  ,0,0,   ( элемент,потенциал,ширина зоны,)
5,   ( число опытов,)
5,   ( тип развертки пт-0,ст-1,ди-2,квв-3,ни-4, нак-5)
1,0,20,  ( производная,инверсия,фильтр, )
4,0,10,5,0,0,0,
(шаг,амплитуда,задержка1,задержка2,заполнение,потен,сумма)
*M
  должен быть текст методики
```

Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

А.1 Устанавливают электроды:

стеклоуглеродный (катод) – в гнездо РЭ,

хлоридсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.

Из команды «ВЫБОР» загружают «ФОН».

Трасса An

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип разверки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-Циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Накопительная
Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1 - 0
Задержка 2 –5
Заполнение – 0
Потенциал - 0,0

Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>300 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
200 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0 с</td><td>+1,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>20 с</td><td>-0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 15 мВ/с</td><td>+1,100</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Вкл. Циклическая- Выкл.
Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент An
Потенциал +0,850
Зона [+/- мВ] 100</td></tr>
</table>

А.2. Проверка работы рабочего электрода по контрольной пробе анилина

А.2.1. В стаканчик наливают 10,0 см^3 фонового электролита. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя» стр.7»). Запустить команду «ПУСК» и снять 5 вольтамперограмм. Провести их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

А.2.2. Провести команду «ВЫХОД». Перейти в команду «ПРОБА».

А.2.3. Ввести в стаканчик с фоновым электролитом 0,02 см^3 аттестованного раствора анилина концентрации 1,0 мг/дм^3. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием анилина 0,002 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

А.2.4. Запускают команду «ПРОБА» (установите курсор на «ПУСК/СТОП», щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») (см. «Руководство пользователя») и перейти в команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя»).

Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку анилина объемом 0,02 $см^3$ концентрации 1,0 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески	0,00 [г]
Объем пробы	10,0 [$см^3$]
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
An	0,02	1,0

После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождение между результатами в ячейках и контрольным (0,002 $мг/дм^3$) составляет <35%, стеклоуглеродные электроды считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

А.3. Измерения при анализе пробы на содержание анилина

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

А.3.1. Пробы, подготовленные для измерения по 10.2 настоящей методики помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

А.3.2. Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3-5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить.

А.3.3. После измерения по пробе сигнала анилина выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

Масса навески	0,0 [г]
Объем пробы	10,00 [$см^3$]
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
An	0,02	1,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС анилина с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ (см. «Руководство пользователя»).

А.3.4. После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание анилина завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «Содержание» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Слипченко В.Ф. – доц. каф. ФиАХ Томского политехнического университета, к.х.н., ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Анисимова Л.С.- доцент каф. Физической и аналитической химии, ХТФ, к.х.н.; ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Акенеев Ю.А. - инженер научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Щукина Т.И. - инженер той же лаборатории; ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - метролог аккредитованной метрологической службы к.х.н., эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

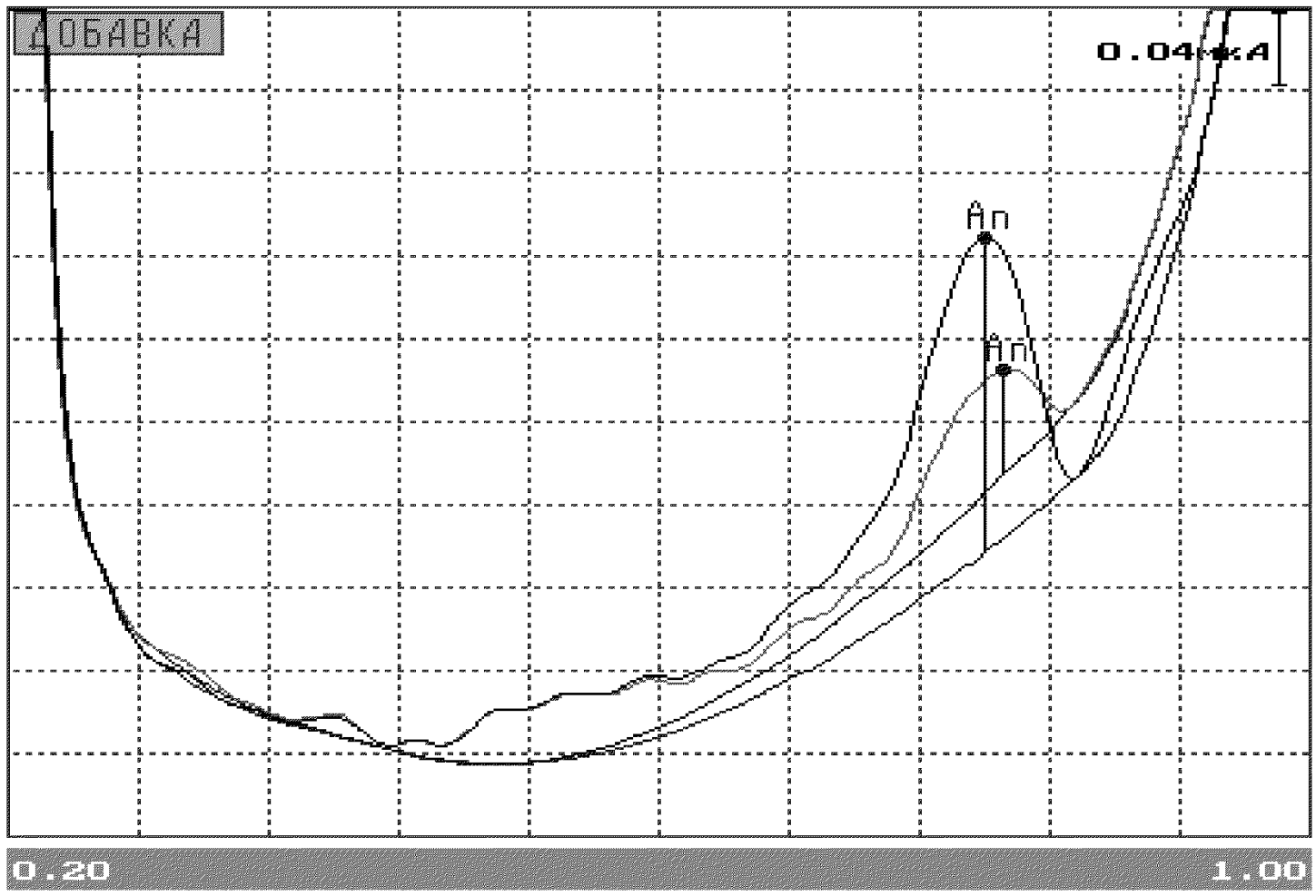

Рис.1 Вольтамперограмма анилина (концентрация анилина в пробе 0.001мг/л).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

[1] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

[2] ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия

[3] ТУ 4215-000-36304081-96 Анализатор вольтамперометрический ТА-1. Технические условия

[4] ТУ-608.76.001.00 Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М

[5] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос. ч.. Технические условия

[6] ТУ 6-09-4326-76 хч или ТУ 6-09-06-1092-83 хч или по ТУ 6-09-3534-82 ч , Ацетонитрил

[7] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

[8] ТУ 6-09-1181-71 Индикаторная бумага универсальная

[9] ТУ 6-09-2502-77 Вода бидистиллированная. Технические условия

gost.e-ecolog.ru