

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2004.01077

МУ 08-47/147

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И СТОЧНЫЕ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА

*взамен **МУ 08-47/066***

ТОМСК

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/147

(взамен №08-47/066)

Методика выполнения измерений массовой концентрации анилина методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/147 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И СТОЧНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

1 Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель правильности (границы, в которых находится систематическая погрешность методики), δ_C,%	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
АНИЛИН	от 0,00005 до 5,0 включ.	13	18	22	42

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
АНИЛИН	от 0,00005 до 5,0 включ.	$0{,}35 \cdot \overline{X}$	$0{,}47 \cdot \overline{X}$	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

3 Дата выдачи свидетельства 27 января 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
"27" января 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
"___" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
"16" 02 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
"25" 02 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
"27" января 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"____" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 27 " января 2004 г.

МУ 08-47/147

взамен ***МУ 08-47/066***

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВОДЫ РЕЧНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И СТОЧНЫЕ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
" 27 " января 2004 г.

Томск

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/147) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации анилина методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в пробах питьевых, речных, поверхностных природных и сточных вод.

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

При содержании анилина в анализируемых пробах в интервале концентраций от 0,001 до 0,05 мг/дм^3 возможно его прямое инверсионно-вольтамперометрическое определение.

Если содержание компонента в пробе более 0,05 мг/дм^3, производят разбавление подготовленной к измерению пробы бидистиллированной водой.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений

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 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. 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 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4228-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5819-78 Реактивы. Анилин. Технические условия

ГОСТ 5837-78 Реактивы. 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 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261-77 Реактивы. Кислота соляная 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 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

ГОСТ 18300-87 Реактивы. 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 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

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 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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель правильности (границы, в которых находится систематическая погрешность методики), δ_C, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
АНИЛИН	от 0,00005 до 5,0 включ.	13	18	22	42

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

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.

Общая схема выполнения измерения сигналов определяемого компонента методом ИВ представлена на рисунке 1.

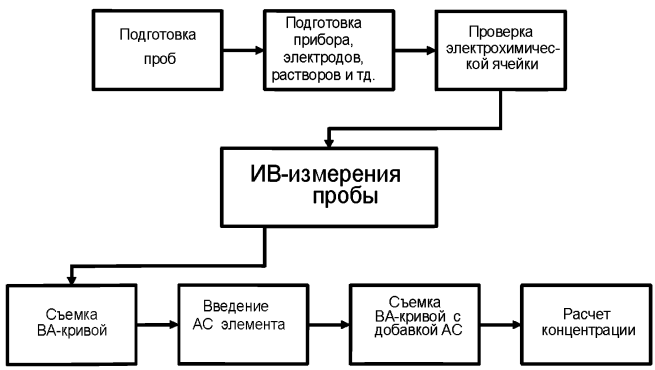


Рисунок 1. Общая схема измерений в методе ИВ

Процесс электроокисления анилина на поверхности электрода проводят 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 производной зависимости тока окисления анилина от потенциала развертки) с аналитическим сигналом анилина представлен на рисуноке 3 приложения Б.

Регистрируемая высота максимального анодного пика анилина (аналитический сигнал) линейно зависит от концентрации определяемого вещества. Потенциал максимального анодного тока анилина в фоновом электролите, представляющим раствор натрия кислого винно-кислого ($NaC_4H_5O_6$) концентрации 0,1 моль/дм^3, находится в диапазоне от 0,80 В до 0,90 В (отн.нас.х.с.э).

Массовую концентрацию анилина в пробе анализируемой воды определяют по методу добавок аттестованных смесей (АС) анилина.

Основные этапы анализа проб вод на содержание анилина представлена на рисунке 2.

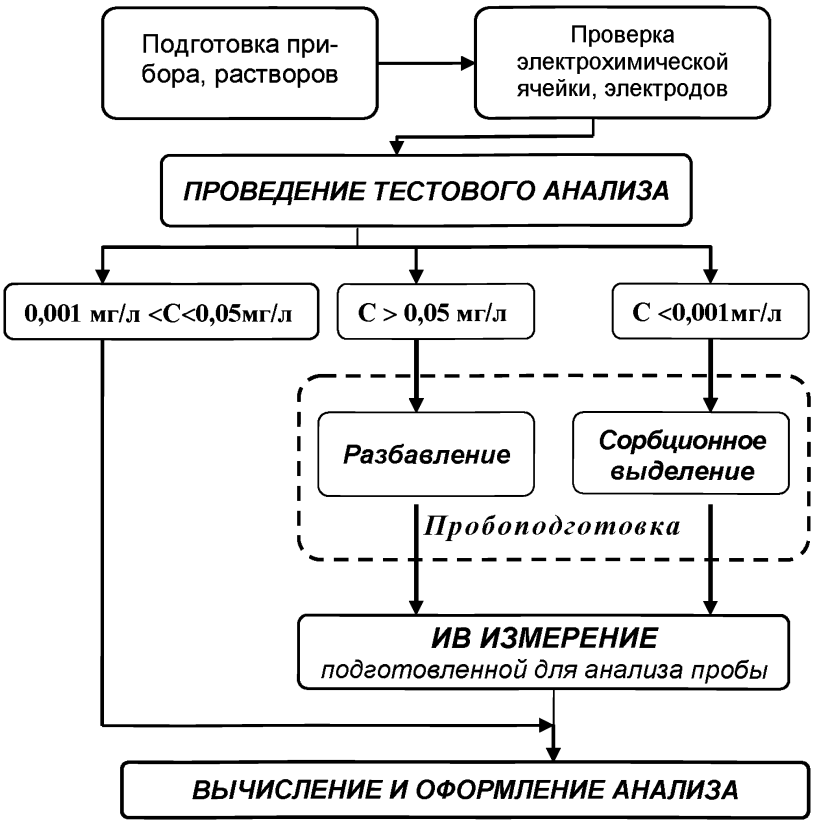


Рисунок 2. Основные этапы анализа проб вод на содержание анилина

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

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 производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. 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 заполняют доверху анализируемой водой для предотвращения окисления кислородом воздуха. К анализу пробы приступают не позднее, чем через 2 ч 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 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 (приложение Б).

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 1,5 - 2,0 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 15 – 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 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 8625.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 мкл 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 °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.

7.1.7 Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М [3] (или другой подобного типа).

7.1.8 Патрон сорбционный многоразового использования, заполненный микропористым сорбентом стиросорб 34 МЭГ, зарубежный аналог - стиросорб *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.

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, или МСО 0160.2000 с массовой концентрацией анилина 1,00 $мг/см^3$ или др.

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 [4].

7.3.6 Ацетонитрил [5] свежеперегнанный.

7.3.7 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 осч или по ГОСТ 4461 х.ч.

7.3.8 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 осч или по ГОСТ 3118 х.ч.

7.3.9 Вода бидистиллированная [6] 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 [7].

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 ± 10) °С
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа
- Относительная влажность (65 ± 15) %
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц
- Напряжение в сети (220 ± 10) В

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

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрических анализаторов (СТА, АМВ или др.), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят 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 - (минус 0,10 ± 0,02) В;
- конечное значение потенциала развертки - (1,10 ± 0,02) В;
- чувствительность прибора по току: ($2,5 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-9}$) 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) °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 стеклоуглеродных 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.

После проведения серии анализов (особенно проб сточных вод) чувствительность индикаторных СУЭ может уменьшаться. В этих

случаях их выдерживают в течение 3 – 5 мин в стаканчиках с 10 – 20 %-ным водным раствором этилового спирта (1 - 2 мл этилового спирта и 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды) при перемешивании. Для этого стаканчик устанавливают в датчик, индикаторный электрод устанавливают в гнездо «РЭ» и включают ток азота нажатием кнопки «ГАЗ». Электроды сравнения при этом в ячейку не устанавливаются.

Затем проводят проверку работы индикаторных электродов по 10.2 и раздел Б.2 приложения Б.

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 ч 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 Раствор гидроокиси натрия концентрации 2,0 моль/$дм^3$

На аналитических весах берут навеску (8,00 ± 0,01) г гидроксида натрия, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют навеску бидистиллированной водой, избегая при этом сильного нагрева смеси и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

Раствор гидроокиси натрия хранят в емкостях закрытых крышками полиэтиленовыми или тефлоновыми пробками.

9.4.4 Раствор гидроокиси натрия концентрации 0,10 моль/дм^3 готовят одним из следующих способов:

а) На аналитических весах берут навеску (0,800 ± 0,01) г гидроксида натрия, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200,0 см^3, растворяют навеску бидистиллированной водой и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

б) Из раствора гидроокиси натрия концентрации 2,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят с помощью пипетки или дозатора 5,0 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрации 2,0 моль/дм^3 и доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой.

Раствор гидроокиси натрия хранят в емкостях закрытых крышками полиэтиленовыми или тефлоновыми пробками. Раствор гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм^3 хранят в стеклянной посуде не более 5 дней.

9.4.5 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 ± 0,002) 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 пробкой.

9.4.6 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 пробками 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, мг/дм^3	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 устойчива в течение 10 дней, АС-2 - в течение 4 дней.

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

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 $5 \cdot 10^{-10}$ 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 минус 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 минус 0,10 В до 1,00 В (отн.нас.х.с.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 В до 0,90 В или наличии на вольтамперных кривых аналитического сигнала определяемого вещества с высотой менее 2 мм, стаканчик и фоновый электролит готовы 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 пика) от остаточного тока до вершины пика (рисунок 3). Берут среднее значение величины аналитического сигнала из 3-х измерений (I_1), отбрасывая первое.

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, мг/дм^3) анилина в контрольном образце рассчитывают по формуле (1)

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_1 - I_2) \cdot V_{проб}}, \qquad (1)$$

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

где: X - содержание анилина 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 анилина, см^3;

I_1 - величина анодного пика анилина в анализируемой пробе, мм;

I_2 - величина анодного пика анилина в пробе с добавкой АС, мм;

$V_{пробы}$ - 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 20%, 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 20 %. 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 20%, 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 10.1 вносят (0,17$\pm$ 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) $\cdot$ 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 В до 0,90 В) от остаточного тока до вершины пика, как указано на рисунке 3. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех 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 два 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" настоящего документа.

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 ($3{,}0 \pm 0{,}3$) $см^3$. Внутри патрона находится ($0{,}15 \pm 0{,}01$) г микропористого сорбента 34 МЭГ - 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 $см^3$ органического растворителя, смешивающегося с водой (этанол, ацетон) и 30 – 40 $см^3$ 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/$дм^3$ (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 В до 0,90 В.

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 проб 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	$2,5 \cdot 10^{-10}$
0,001 - 0,005 0,005 - 0,05	прямое определение	1,0 1,0 - 10,0	0,01 - 0,10 0,10	$2,5.10^{-10}$ $2,5.10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-9}$
0,05 - 5,0	разбавление	1,0 - 10,0	до 0,2	$2,5.10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-9}$

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,	Добавка АС ($V_д$, см^3, $C_{доб}$, мг/дм^3	Высота пика компонента после добавки АС, мм

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА ИЗМЕРЕНИЯ

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций компонента в пробе (мг/дм^3) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых компонента, расчет массовых концентраций компонента в пробе воды (мг/дм^3) проводят следующим образом:

11.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

11.1.1 Для определяемого компонента рассчитывают среднее арифметическое (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм раствора пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС соответствующего компонента, получают значение I_2.

11.1.2 Массовую концентрацию анилина в анализируемой пробе рассчитывают по формуле (2):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{I_2 - I_1 \cdot V_{проб}}, \qquad (2)$$

где: X_i - содержание данного компонента (вещества) 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 анодного пика анилина в анализируемой пробе, мм;

I_2 - величина анодного пика анилина в пробе с добавкой АС, мм;

$V_{пробы}$ - объем пробы анализируемой воды, см^3.

11.1.3 Вычисления проводят по 11.1.2. для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 5.

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*, мг/дм^3	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), *r**, мг/дм^3
АНИЛИН	от 0,00005 до 5,0 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{X}$	$0{,}47 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (3)$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (4)$$

по выражению

$$r = 0{,}36 \cdot \overline{X}. \qquad (5)$$

При выполнении условия (3) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе.

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

12.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

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

или

$$\overline{X} \pm \Delta_{Л} \text{ , мг/дм}^3 \text{, P=0,95, при условии } \Delta_{Л} \le \Delta,$$

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

$\pm \Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01.\delta \cdot \overline{X}, \qquad (6)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 1.

Примечание: Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0,84 \cdot \Delta \qquad (7)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 13.3 и 13.4 настоящего документа.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

13.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

13.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по МИ 2335-2003.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возглавляют на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

13.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 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 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
АНИЛИН	от 0,00005 до 5,0 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

14.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:
- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [10]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:
- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А.1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = \left| X_1 - X_2 \right| . \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 5.

Проверяют условие

$$r_K \le r . \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_{\text{ЛК}} = \left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right|. \qquad \text{(А.3)}$$

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{Л}} = 0{,}84 \cdot R, \qquad \text{(А.4)}$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6,

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{\text{ЛК}} \le R_{\text{Л}}. \qquad \text{(А.5)}$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}^{/} - \overline{X} - C \right|, \text{ где} \qquad (А.6)$$

$\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 5.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

С - величина добавки.

Примечание. Величина добавки должна составлять около от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\Delta_{л\overline{X}^{/}}^{2} + \Delta_{л\overline{X}}^{2}}, \quad \text{где} \qquad (А.7)$$

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 13.2 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$Кк \le Кд\ . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы воды с отсутствием данного компонента или его малой концентрацией, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Элемент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

$$K_K = \left|\overline{X} - C\right|. \qquad (А.9)$$

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}25 \cdot \overline{X}\ . \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К\ . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(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)
1,0,40, ( производная,инверсия,фильтр, )
2,0,10,5,0,0,0,
(шаг,амплитуда,задержка1,задержка2,заполнение,потен,сумма)
*M
```

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

Б.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="3">1 - Вкл. 2 – Вкл. 3 - Вкл.</td><td colspan="3">Тип развертки</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 - 2
Амплитуда – 0
Задержка 1 – 10
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал – 0,0
I рез = $1_1 – 1_2$
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. Накопле-ние</td><td>20 с</td><td>-0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</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="4">Число циклов – 5
Множитель - $1 \cdot 10^{-10}$
Производная – Вкл.
Циклическая- Выкл.
Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.
Фильтр – 40</td><td colspan="2">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>

Б.2 Проверка работы рабочего электрода по контрольной пробе анилина

Б.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»). Запускают команду «ПУСК» и снимают 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

Б.2.2 Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

Б.2.3 Вводят в стаканчик с фоновым электролитом 0,02 $см^3$ аттестованного раствора анилина концентрации 1,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием анилина 0,002 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Б.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	1,00

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

Если расхождение между результатами в ячейках и контрольным (0,002 $мг/дм^3$) составляет менее 20 %, стеклоуглеродные электроды считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Б.3 Измерения при анализе пробы на содержание анилина

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

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

Б.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 три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить.

Б.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, сразу смотрят результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ (см. «Руководство пользователя»).

Б.3.4 После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание анилина завершен. Окончательный результат смотрят в «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

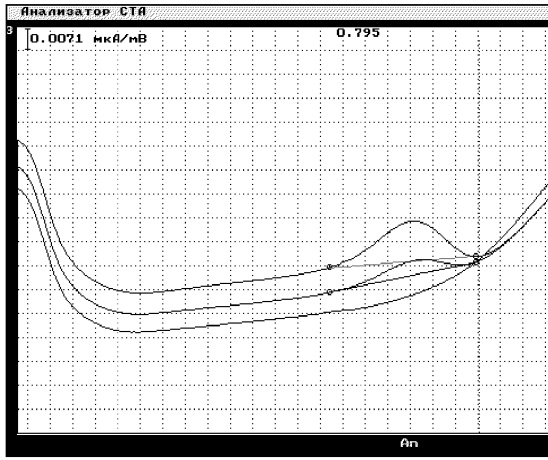


Рисунок 3. Вольтамперограмма определения анилина в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС анилина (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(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-608.76.001.00 Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М

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

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

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

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

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

[9] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[10] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Анисимова Л.С.- доцент каф. ФАХ ХТФ Томского политехнического университета к.х.н.; сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Акенеев Ю.А. – н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Щукина Т.И. – н.с. той же лаборатории; сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

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

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»
(382-2)563-860, 563-572,
microlab@tpu.ru, www.isrd.tpu.ru\microlab

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, % (P=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, К, % (P=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 (P = 0.90)

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

- при проведении внешнего контроля (P = 0.95)

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

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
_____ Н.И.Добровинский
"___" _____ 1996 г.

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

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

gost.e-ecolog.ru