МУ 08-47/082

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ПИТЬЕВЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

gost.e-ecolog.ru

Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора РФ
(регистрационный код ФР.1.31.2001.00235)

Методика выполнения измерений зарегистрирована в Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан
(регистрационный код KZ.07.00.00715-2007)

МУ 08-47/082

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ПИТЬЕВЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

Томск - 2004

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

№ 08-47/082 А

(взамен 08-47/082)

Методика выполнения измерений массовой концентрации селена методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/082 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета) с Изменением №1

МЕТОДИКА
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ПИТЬЕВЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

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, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	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 точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Селен	От 0,0030 до 0,050 включ.	14	20	40

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 воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Селен	От 0,0030 до 0,050 включ.	$0{,}40 \cdot \overline{X}$	$0{,}56 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 16 июля 2004 г.

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
" 16 " июля 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
" ____ " _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
" ____ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
" ____ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
" 16 " июля 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
" 16 " июля 2004 г.

МЕТОДИКА ВНЕСЕНА В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СФЕРАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И НАДЗОРА

ФР.1.31.2001.00235

МУ 08-47/082
(по реестру метрологической службы)

МЕТОДИКА

КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ПИТЬЕВЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
" 16 " июля 2004 г

Томск - 2004

ВНИИМС
ГОССТАНДАРТА РОССИИ

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы"

119361, Москва, ул.Озерная, 46
Тел.: (095) 437 5577
E-mail: Office@.vniims.ru
Факс:(095) 437 5666
Office.vniims@a23.relcom.ru
http:\gost.e-ecolog.ru

17.12.04 № 1035-37-280

На №

Проректору по НР ТПУ
В.А. Власову

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик выполнения
измерений

Сообщаю Вам об изменениях, внесенных в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Приложение: по тексту в 1 экз.

Зам. директора ВНИИМС В.А. Сковородников

Исп. Зенкова Т.А.
437-37-01

	го документа), Адрес, телефон	634050, Россия, г.Томск-50, пр.Ленина, 30, Химико-технологический факультет Томского политехнического университета, метрологическая служба ТПУ, НИЛ №506 тел/факс (382-2) 563-860, 563-572; E-mail: gost.e-ecolog.ru
	Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГМНЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	**СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ** № 08-47/074 от 21 июля 2004 г.
00235	Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	ФР.1.31.2001.00235 Изменение 2004 г
	Регистрационный код МВИ по отраслевому реестру	
	Обозначение и наименование документа на МВИ	ФР.1.31.2001.00235, МУ 08-47/082 Методика количественного химического анализа проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод на содержание селена методом инверсионной вольтамперометрии Издание второе (с Изменением №1)
	Назначение МВИ (с указанием объекта контроля)	Анализ проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод
	Измеряемая величина	Массовая концентрация селена, мг/дм^3
	Метод измерения	Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ)
	Пределы измерения	от 0,0030 до 0,050 мг/дм^3
	Пределы погрешности измерений	Элемент и диапазон измерений, 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 точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,% Селен От 0,0030 до 0,050 включ. / 14 / 20 / 40
	Организация-разработчик МВИ Адрес, телефон	НИЛ микропримесей Томского политехнического университета и ООО «ВНПФ «ЮМХ» 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, Химико-технологический факультет Томского политехнического университета, НИЛ №506 тел/факс (382-2) 563-860, 563-572; E-mail: microlab@tpu.ru
	Организация, проводившая аттестацию МВИ или метрологическую экс-	Переаттестация и метрологическая экспертиза проведена аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод и устанавливает порядок определения массовой концентрации селена методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Диапазон содержаний определяемого элемента (селена) составляет от 0,003 до 0,05 мг/дм^3. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление (до пяти раз) подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема анализируемой пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большего объема анализируемой пробы и концентрирование селена путем упаривания, а также увеличение времени электронакопления.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

2.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций селена в пробах питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1А.

Таблица 1А – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, 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 повторяемости воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Селен	От 0,003 до 0,050 включ.	14	20	40

2.2 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.

(Измененная редакция, Изм. №1)
Таблица 1 (Исключена, Изм. №1)
Таблица 1 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

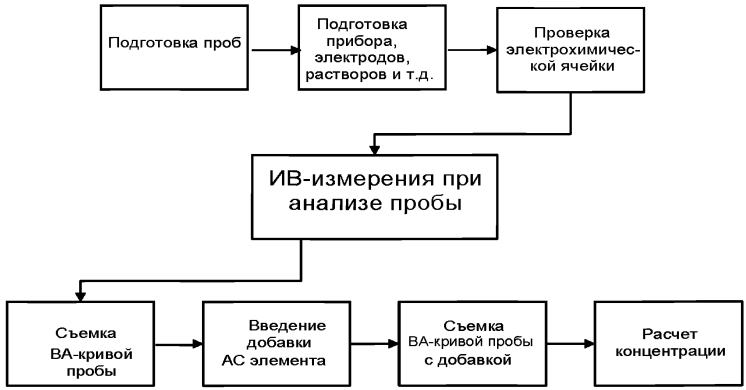
Методика анализа основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки. Подготовка проб вод состоит из двух стадий: сначала фотоокисление всех форм селена до Se (4+) или до Se (6+) в слабокислой или нейтральной среде в присутствии пероксида водорода, а затем фотовосстановление Se(6+) до Se(4+) при подщелачивании пробы в том же стаканчике до значений pH 8 - 10 при ультрафиолетовом (УФ) облучении пробы в течение 40 – 60 мин.

Электроактивной формой для ИВ-измерений является селен в степени окисления (+4); электронакопление проводится на золотографитовом электроде (ЗГЭ) в форме селена (0); аналитический сигнал на вольтамперной (ВА) кривой получают в результате электрохимической реакции $Se(0) \rightarrow Se(4+)$ на фоне хлорной кислоты концентрации 0,10 моль/дм^3.

Потенциал анодного пика селена на фоне хлорной кислоты равен (+0,95..+1,05) В относительно хлорсеребряного электрода. Мешающее влияние хлорид-ионов (более 100,0 мг/дм^3), бромид-ионов (более 8,0 мг/дм^3), также других лигандов, вызывающих растворение золота с электрода и маскирующих пик селена, устраняется приемом смены электролита в стадии анодного растворения селена с ЗГЭ.

Массовая концентрация селена в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей (АС) селена (4+).

Схема 1. Общая схема анализа методом ИВ состоит из следующих этапов:



4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами и электротехническими устройствами напряжением до 1000 В.

4.2 Соединения селена ядовиты, поэтому хранить их следует в безопасном месте, соблюдая осторожность при приготовлении аттестованных смесей. С легколетучими соединениями селена (SeH_3, селенорганическими соединениями) работать только в вытяжном шкафу.

4.3 При выполнении пробоподготовки с использованием ультрафиолетового облучения работать в вытяжном шкафу, защищая глаза очками по ГОСТ 27570.32.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Анализ по данной методике может проводить химик-аналитик, владеющий техникой ИВ-метода анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативной документации для данного типа лабораторий для конкретных целей анализа для данного вида анализируемого объекта. Рекомендуется подкислить природные и питьевые воды раствором серной кислоты (до концен-

трации 0,2 % или 0,02 моль/дм^3) вместо азотной кислоты, мешающей процессу фотолиза. Минеральные воды не консервируют.

Пробы хранят при температуре 3 – 4 °С в сосудах из фторопласта или химического стекла.

Для анализа одновременно используют две параллельных и одну холостую пробы или две параллельных и одну резервную пробы.

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 (РА-2, ПУ-1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 по ТУ 25-04-1696-75;

или вольтамперометрические анализаторы типа СТА по ТУ 4215-001-20694097, ТА-1, СУЛЬФАТ-1-01; СВА-1ВМ; АВА-1 и др.

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:
  * индикаторный электрод - золотографитовый на основе графитового;
  * электрод сравнения - хлорсеребряный (х.с.э.) с сопротивлением не более 3,0 кОм.

для трехэлектродной ячейки – вспомогательный электрод - хлорсеребряный (х.с.э.) с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 ÷ 25 см^3;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Примечание: При перемешивании раствора другим способом кислород из раствора можно не удалять инертным газом.

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 пипеточные емкостью 0,01÷1,00см^3 (10÷1000 мкл) типа П1 или другого типа.

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

7.1.7 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83Е или других марок.

7.1.8 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736-68;

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600^{0}С с погрешностью $\pm$ 25 ^{o}С;

или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 ^{0}С с погрешностью измерений $\pm$15 ^{0}С (изготовитель ООО "ИТМ" , г.Томск).

7.1.9 Источник УФ-облучения: ртутная кварцевая лампа среднего давления (типа ДРТ-230) с охлаждением;

или ртутная кварцевая лампа низкого давления типа ДРФК-20УЗ, используемая в фотоминерализаторе ФМ-20-1 (изготовитель АОЗТ "Электрум", г. Томск).

7.1.10 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150-69 или ТУ 25-1173.103-84.

7.1.11 Мешалка магнитная типа ММ (Польша) с вращающимся на дне стаканчика-электролизера стержнем, изготовленным из железной проволоки длиной 12-15 мм и толщиной 1 мм, герметично впаянным в термостойкую стеклянную или фторопластовую трубку.

7.1.12 Щипцы тигельные по ТУ 64-1.973-76.

7.1.13 Линейка мерительная по ГОСТ 17435-72.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,10; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 см^3 по ГОСТ 29227-91.

7.2.2 Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336-82 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3; бюксы с притертыми крышками вместимостью 10; 20 см^3.

7.2.3 Кварцевые стаканчики вместимостью 20 – 25 см^3.

7.2.4 Чашки кварцевые для упаривания растворов по ГОСТ 19908-90.

7.2.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400-75.

7.2.6 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

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

7.2.8 Сборник для отработанных растворов, содержащих селен.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов селена (4+) с погрешностью не более 1,0 % отн. при P=0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 г/дм^3. Например, ГСО 6076-91 - раствор селена (4+) с концентрацией 1,00 г/см^3 (1000 мг/дм^3).

7.3.2 Кислота селенистая по ГОСТ 11081-75.

7.3.3 Стандартный образец состава раствора ионов золота (ГСОРМ-14) ГСО 3398-90П концентрации 0,10 мг/см^3 (100,0 мг/дм^3).

7.3.4 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125-84 ос.ч или по ГОСТ 4461-77 х.ч.

7.3.5 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262-78 ос.ч или по ГОСТ 4204-77 х.ч.

7.3.6 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261-77 ос.ч или по ГОСТ 3118-77 х.ч.

7.3.7 Кислота хлорная по ТУ 6-0902878-84 х.ч.

7.3.8 Пероксид водорода по ГОСТ 10929-77 х.ч.

7.3.9 Калия пероксидисульфат по ГОСТ 4146-74 х.ч.

7.3.10 Аммония пероксидисульфат по ГОСТ 20478-75 х.ч.

7.3.11 Вода бидистиллированная по ТУ-6-09-2502-77 или дистиллированная по ГОСТ 6709-72, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты на 1,0 дм^3 дистиллированной воды) и перманганата калия (3,0 см^3 3%-ного раствора).

7.3.12 Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75.

7.3.13 Калий хлористый по ТУ 6-09-3678-74.

7.3.14 Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77.

7.3.15 Азот газообразный по ГОСТ 9293-74 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%.

7.3.16 Натрия гидроокись по ГОСТ 4228-77.

7.3.17 Спирт этиловый высшей очистки по ГОСТ 18300-87.

7.3.18 Бумага индикаторная универсальная (pH 1÷ 14).

7.3.19 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

7.3.20 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОС.Ч или Х.Ч. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому веществу.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

8.1 При выполнении анализа должны соблюдаться следующие внешние условия:

температура окружающей среды	(25±10) ^{0}C;
относительная влажность воздуха	(65 ± 15) %;
атмосферное давление	(760±60) мм.рт.ст. или (1,01±0,08)·10^5 Па;
напряжение сети	(220 ± 11) В.

8.2 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

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрического анализатора (СТА, ТА-1, АМВ, СВА-1БМ, СУЛЬФАТ-1-01, АВА-1 и др.), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Устанавливают следующий режим работы серийного полярографа ПУ-1:

Поляризующее напряжение для электронакопления селена, В	-0,4 ... -0,6
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	0,00
Конечное напряжение развертки, В	+ 1,2
Потенциал очистки (дорастворения) электрода, В	+ 1,2
Время очистки , с	30
Скорость линейного изменения потенциала , мВ/с	20...50
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода) , А/мм	$1\cdot10^{-8}$ ...$1\cdot10^{-7}$
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), мин	3....5

9.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбав-

ленной серной кислоте в течение 5 ÷ 10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 200 °С – 350 °С в течение 5 ÷ 10 мин.

Для УФ-облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом. Так, стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в фотоминерализатор протирают наружные стенки стаканчика ватой, смоченной чистым этиловым спиртом, периодически (1 раз в месяц) протирать спиртом поверхность кварцевой ртутной лампы в фотоминерализаторе.

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

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

9.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

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

9.3.1.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором 0,1 моль/дм^3 серной кислоты (около 10 см^3) помещают в электрохимическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при -1,0 В) и анодную (при +1,2 В) поляризацию попеременно через 1 – 2 с в течение 100 – 200 с.

9.3.1.2 Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу наносят на рабочую поверхность электрода золотую пленку электрохимически из раствора хлористого золота ($AuCl_3$). Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют на стаканчик (бюкс) с раствором хлористого золота (около 10 см^3) концентрации 100,0 мг/дм^3. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале -0,5 В в течение 300 с (при перемешивании раствора), после чего ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

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

9.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый хлорсеребряный электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 2 часов для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия. Рекомендуется отделять электрод сравнения от анализируемой пробы электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основным раствором селена является государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов селена с аттестованным значением концентрации 1000,0 мг/дм^3 (например, ГСО 6076-91). Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора селена, а также при проведении серийных анализов проб возможно приготовление раствора селена (4+) с концентрацией 1000,0 мг/дм^3 из селенистой кислоты (согласно ГОСТ 4212-76).

Для этого на аналитических весах берут навеску 1,633 г селенистой кислоты с точностью 0,001 г, помещают в мерительную колбу вместимостью 1000,0 см^3, добавляют 10,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Для приготовления основного раствора селена концентрации 100,0 мг/дм^3 применяют разбавление основного раствора бидистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 10,0 см^3 ГСО селена концентрации 1000,0 мг/дм^3 или раствора селенистой кислоты концентрации 1000,0 мг/см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

Основной раствор 100,0 мг/см^3 устойчив в течение трех месяцев.

9.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2 с содержанием по 10,0 и 5,0 мг/дм^3 селена готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблицы 2. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Т а б л и ц а 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) селена

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора селена
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-1
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-2

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 - 15 дней.

9.4.3 Рабочим раствором хлорида золота для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота с концентрацией 100,0 мг/дм^3. Рабочий раствор золота хранят в бюксах с притертыми крышками для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

9.4.4 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Для этого, в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

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

Навеску (8,0 $\pm$ 0,1)г натрия гидроокиси помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

9.4.6 Раствор калия хлорида концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (7,46 $\pm$ 0,01) г калия хлорида помещают в мерную колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.7 Раствор натрия хлорида концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (5,80 $\pm$ 0,01)г натрия хлорида помещают в мерную колбу объемом 100,0см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Хлорная кислота разбавленная (1:1)

В колбу с притертой пробкой вносят цилиндром 100,0 см^3 хлорной кислоты (по 7.3.7), добавляют 100,0 см^3 бидистиллированной воды и перемешивают.

9.4.9 Раствор фонового электролита - 0,10...0,15 моль/дм^3 хлорной кислоты

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

9.4.10 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 ^{o}C) азотная кислота должна быть концентрации не менее 9,0 моль/дм^3.

9.5. Подготовка проб

Подготовка проб вод для определения общего содержания селена состоит из двух стадий. Сначала окисление (химическое или фотохимическое) всех форм селена до селена (4+) и селена (6+), а затем фотовосстановление селена (6+) до селена (4+) .

9.5.1 ***Подготовка проб вод на содержание всех форм селена***

В чистые кварцевые стаканчики (две параллельные и одна резервная пробы) вносят пипеткой по 10,0 см^3 анализируемой воды, добавляют по 0,05 см^3 пероксида водорода, в стаканчики помещают стержни магнитной мешалки, сверху прикрывают стеклянными крышками. Стаканчики с пробами помещают в фотоминерализатор. Облучают в течение 60 мин для разрушения растворенных органических веществ и селеноорганических соединений.

Примечание: Вместо пероксида водорода можно использовать пероксидисульфат калия (аммония) в количестве 0,02 – 0,03 г на пробу.

Для фотовосстановления ионов селена (6+) в ионы электроактивного селена (4+) выполняют следующие операции: вынимают стаканчики из фотоминерализатора, измеряют pH универсальной индикаторной бумагой и добавляют по каплям раствор щелочи до pH 8÷10. Не обращая внимания на выпавший осадок гидроокисей, снова ставят стаканчики для УФ-облучения на 40 мин (или более).

Примечание: Процесс фотовосстановления селена (6+) в селен (4+) значительно ускоряется при пропускании через раствор инертного газа для удаления кислорода. При наличии анализаторов, имеющих УФ-облучатель и систему подачи инертного газа, например, вольтамперометрический комплекс СТА, указанный процесс проводят непосредственно в ячейке анализатора (не помещая электроды в раствор) в течение 20 мин.

Вынимают стаканчики из фотоминерализатора, добавляют по 0,5 - 1,0 см^3 разбавленной хлорной кислоты (1:1), смывая с крышек капли конденсата в раствор пробы, и охлаждают пробу до комнатной температуры. Проба готова к измерению.

9.5.2 Подготовка проб вод при определении массовых долей селена (упрощенный и ускоренный вариант)

Для проб вод с преобладанием селена (4+), в которых содержание селена (6+) ***незначительно***, возможен упрощенный вариант пробоподготовки без фотоокисления и фотовосстановления форм селена.

В чистые кварцевые стаканчики (две параллельные и одна резервная пробы) вносят пипеткой по 10,0 $см^3$ анализируемой воды, добавляют 0,06 $см^3$ азотной кислоты (10 моль/$дм^3$). Стаканчики с пробами прикрывают стеклянными крышками и помещают на электрическую плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре (150 ± 3) ^{0}С. Выдерживают при этой температуре в течение 30 мин (не допуская бурного кипения раствора).

Убирают стаканчики, охлаждают пробу до комнатной температуры, добавляют по 0,5 -1,0 $см^3$ разбавленной хлорной кислоты (1:1), смывая с крышек капли конденсата в раствор пробы.

Проба готова к измерению массовой концентрации селена.

Примечание: В упрощенном варианте возможно проводить измерение массовой концентрации селена в присутствии кислорода, без пропускания инертного газа. Измерения проводят путем смены электролита по 10.3.2.

9.5.3 Подготовку "холостой" пробы проводят аналогично (по 9.5.1 или 9.5.2), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Так как селен обычно отсутствует в используемых реактивах, холостую пробу ставят при смене реактивов, посуды и т.д.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализов проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод для определения массовой концентрации селена методом ИВ выполняют следующие операции ***на примере серийного полярографа*** (ПУ-1, РА-2 и др.):

10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электрода на чистоту

10.1.1 В приготовленный по п.9.2. кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,40 $см^3$ хлорной кислоты разбавленной (1:1). Стаканчик с полученным фоновым электролитом (хлорная кислота концентрации 0,12....0,15 моль/$дм^3$) помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8} \div 1.10^{-7}$ А/мм.

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

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

10.1.5 По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 В до +1,20 В.

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

10.1.7 Операции по 10.1.4...10.1.6 повторяют еще два раза.

10.1.8 При наличии на вольтамперограмме пиков-аналитических сигналов в области потенциалов от +0,95 В до +1,05 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают (по 9.2.1). При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме индикаторный электрод заменяют или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков-аналитических сигналов селена, стаканы и используемые растворы считают чистыми.

10.2. Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам селена

После приготовления нового ЗГЭ или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки рекомендуется проверить работу ЗГЭ по контрольным пробам селена. Для этого выполняют следующие операции:

10.2.1 В проверенный по 10.1 раствор фонового электролита вносят 0,02 $см^3$ аттестованного раствора селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию селена, равную 0,02 $мг/дм^3$, и он будет являться контрольной пробой селена. Помещают стаканчик с контрольной пробой селена в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 10.1.2 ÷ 10.1.7, сократив время электронакопления до 120 – 150 с.

10.2.2 Измеряют высоту аналитического сигнала анодного пика селена от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика в области от +0,95 до +1,05 В) с помощью мерительной линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1) .

10.2.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку аттестованного раствора селена. Проводят измерение по 10.1.2...10.1.7. в тех же условиях. Получают

среднее значение величины аналитического сигнала селена с добавкой АС (I_2)

10.2.4 Рассчитывают массовую концентрацию (X) селена в контрольном образце по формуле (1):

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

полагая: $C_Д$= 10 мг/дм^3 , $V_Д$= 0,020 см^3, $V_{пробы}$= 10,0 см^3 .

10.2.5 Если полученное значение концентрации селена не отличается от контрольного значения, равного 0,02 мг/дм^3 более чем на 20 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к анализу пробы.

10.2.6 Если полученное значение концентрации (*X*, мг/дм^3) отличается от контрольного (0,02 мг/дм^3) более чем на 20 %, то операции по 10.2.1.. .10.2.4 повторяют со свежим раствором фонового электролита и новым ЗГЭ. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то следует обновить золотую пленку на ЗГЭ по 9.3.1.1 ... 9.3.1.2.

10.3 ИВ измерения при анализе пробы

Если в анализируемой пробе воды содержание хлорид-ионов превышает 100,0 мг/дм^3, а бромид-ионов - 8,0 мг/дм^3, то пик селена "маскируется" током растворения комплексных ионов золота с электрода (потенциал растворения золота смещается от потенциала +1,2 В до +1,0 В). В этом случае электролиз и анодное растворение проводят в разных растворах: электронакопление на фоне подготовленной пробы, а анодное растворение - на фоне хлорной кислоты, не содержащей избытка мешающих компонентов. Этот универсальный прием позволяет измерять сигнал селена во всех типах вод. При низком содержании галогенид-ионов измерение сигнала селена допустимо без смены электролита (см. 10.3.15).

10.3.1 Стаканчик с подготовленной (по 9.5.) пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку. Наряду с пробой готовят 2 стаканчика (***подписать!***), в один вносят 10,0÷15,0 см^3 бидистиллированной воды, в другой 10,0÷15,0 см^3 - раствора фонового электролита (по 10.1.1).

10.3.2 Проводят измерение сигнала селена с использованием приема смены электролита. Сначала проводят электронакопление селена в растворе подготовленной пробы по 10.1.2 ÷ 10.1.4., затем получают сигнал селена, сменив стаканчик с пробой на стаканчик с раствором фонового электролита. Для этого по окончании времени электролиза прекращают перемешивание раствора, поднимают крышку с электродами, убирают ста-

канчик с пробой, промывают электроды водой (опустив их в стаканчик с чистой водой), а затем опускают крышку с электродами в стаканчик с чистым раствором фонового электролита. Операцию смены электролита желательно провести как можно быстрее (20 – 30 с).

10.3.3 Устанавливают потенциал начала развертки 0,0 В ...+0,20 В и снимают вольтамперограмму накопленного концентрата на чистом фоне хлорной кислоты до потенциала растворения золота, т.е. до +1,2 В и проводят дорастворение селена при этом же потенциале в течение 20 – 30 с.

10.3.4 Если высота аналитического сигнала в области потенциалов от +0,95 до +1,05 В будет меньше 5 мм, то увеличивают время электронакопления.

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

10.3.6 Измеряют мерительной линейкой высоты пиков - величины аналитических сигналов - селена от вершины пика до остаточного тока.

10.3.7 В стаканчик с анализируемым раствором пробы с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси селена в таком объеме, чтобы высота пика селена на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной. Если пик селена отсутствует, следует внести добавку, соответствующую (0,5 ÷ 1) ПДК, например, 0,02 $см^3$ из аттестованной смеси селена концентрации 5 $мг/дм^3$.

10.3.8 Рекомендуемые добавки АС известной концентрации селена приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей селена при регистрации вольтамперограмм при анализе проб вод объемом 10,0 $см^3$

Диапазон определяемых концентраций селена, $мг/дм^3$	0,003... 0,02	0,02...0,05
Время электролиза, мин	5...3	3...1
Концентрация АС селена для добавок, $мг/дм^3$	5,0 или 10,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС селена, $см^3$	0,02...0,04 или 0,01....0,02	0,02...0,06

10.3.9 Опускают электроды в стаканчик с пробой и добавкой, внесенной по 10.3.8. Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС селена, используя прием смены электролита, по 10.3.2 ... 10.3.4 три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

10.3.10 Измеряют высоты пиков селена в пробе с добавкой АС.

10.3.11 Выливают содержимое стаканчика.

10.3.12 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

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

10.3.14 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 табл.4.

Т а б л и ц а 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата)	Условия измерений (чувствительность, время электролиза, объем аликвоты)	Определяемый элемент	Высота пика элемента в пробе, мм, или ток , А	Добавка АС элемента ($V_д$, $см^3$, $С_{доб}$,$мг/дм^3$	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

10.3.15 ***Примечание.*** Во многих водах (поверхностных, снеговых и т.д.) содержание хлор-ионов может быть менее 50,0 $мг/дм^3$, и измерение сигнала селена возможно без смены электролита. Для этого в растворе подготовленной пробы (9.5.1) проводят электронакопление и электрорастворение селена (аналогично проверке фонового электролита 10.1.4....10.1.7), измеряют величину пика селена в области от +0,95 В до +1,05 В (по 10.3.7) и оценивают концентрацию селена по методу добавок (10.3.7, 10.3.10....10.3.13).

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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

11.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

11.1.1 Для определяемого элемента 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 элемента, получают значение I_2.

11.1.2 Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (2):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{I_2 - I_1 \cdot V_{пробы}}, \text{ где} \qquad (2)$$

X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм^3;

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

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

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

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

$V_{пробы}$ - объем пробы анализируемого объекта, 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 А.

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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для трех результатов параллельных определений), r^*
Селен	от 0,0030 до 0,050 вкл.	$0{,}40 \cdot \overline{X}$	$0{,}46 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

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

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

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно использовать результат третьего параллельного определения резервной пробы. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 5 А.

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» или разделу Б.2 приложения Б настоящего документа на методику.

11.2.3 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.

11.3 Оформление результатов измерений

11.3.1 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.

11.3.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, представляют в следующих видах:

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

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/ дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_Л \leq \Delta$,

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

± $\Delta_Л$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

± Δ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

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

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

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.

(Измененная редакция, Изм.№1)
Таблица 5 исключена (Изм.№1)
Таблица 5 А (Введена дополнительно, Изм. №1)
12 (Исключен, Изм. №1)
Таблицы 6, 7, 8 исключены (Изм. №1)

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» или по приложению Б 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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают 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 6 А, 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.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6 А.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Селен	От 0,0030 до 0,050 включ.	$0{,}56 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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.

13, 14 (Введены дополнительно, Изм. №1)
Таблица 6 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

Приложение А

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА (программное обеспечение DOC)

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

А.1 Приготовление индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) устанавливают в анализатор СТА.

А.1.1 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ, хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ; трубочки для подачи газа.

А.1.2 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «H_2SO_4» (обработка в серной кислоте концентрации 0,1 моль/дм^3 электродов для последующего нанесения золотой пленки).

Трасса H_2SO_4

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 - Вкл.	2 – Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовая Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал-0,0 Iрез = 11 - 12 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
3. Обработка электрода	60 с Цикл мс 1: -1,000 200 2 : +1,000		Выкл.	Вкл.	Вкл.	
4. Очистка электрода	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	0	0	Выкл.	Вкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	0	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	0	Отключено			
Число циклов – 3 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			

Диапазоны поиска пиков элементов:	
Элемент	-
Потенциал	0
Зона [+/- мВ]	0

А.1.3 Запускают команду «ФОН», нажимают команду «ПУСК» и проводят 3 цикла поляризации электродов. После этого выбирают команду «ВЫХОД» для следующего выбора файла.

А.1.4 Убирают стаканчики с серной кислотой. Ополаскивают электроды дистиллированной водой и сразу же проводят накопление золотой пленки из раствора хлорида золота. Для этого помещают в анализатор кварцевые стаканчики с раствором хлорида золота концентрации 100 мг/дм^3, опускают электроды.

А.1.5 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «AU» (нанесение золотой пленки).

Трасса AU

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Ячейки	1 – Вкл.	2 - Вкл.		3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Постоянно-токовый Шаг - 4 Амплитуда - 0 Задержка 1- 10 Задержка 2 - 0 Заполнение - 0 Потенциал - 0,0 Iрез = 11 - 12 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	0	Выкл.	**Вкл.**	**Вкл.**	
2. Обработка раствора	0	0	Выкл.	**Вкл.**	**Вкл.**	
3. Обработка электрода	0 Цикл мс 1: -1,000 0 2 : +1,000		Выкл.	**Вкл.**	**Вкл.**	
4. Очистка электрода	20 с	0,800	Выкл.	**Вкл.**	**Вкл.**	
5. Накопление	300 с	-0,500	Выкл.	**Вкл.**	**Вкл**	
6. Успокоение	5 с	-0,500	Отключено			
7. Развертка	Скорость 100 мВ/с	+ 0,600	Отключено			
Число циклов – 1 Множитель - 1· 10^{-10} Производная – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Потенциал Зона [+/- мВ]						

А.1.6. Запускают команду «ФОН» и проводят накопление золотой пленки на поверхности графитового электрода.

Примечание: При накоплении золотой пленки желательно произвести остановку анализатора («СТОП») сразу после этапа «НАКОПЛЕНИЕ»

Промывают электроды бидистиллированной водой. На торце графитового электрода должна быть видна пленка золота. После работы ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте (Трасса H_2SO_4 – электрохимическая очистка), как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

Проводят команду «ВЫХОД» для выбора следующего файла.

А.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе селена

После приготовления нового золото-графитового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки проверяют работу золото-графитового электрода по контрольным пробам.

А.2.1 Для этого проводят следующие операции
Из команды “ВЫБОР” выбирают файл «Se».

А.2.2 Стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (9,6 $см^3$ бидистиллированной воды + 0,40 $см^3$ хлорной кислоты разбавленной (1:1)) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду “ФОН” (см. “Руководство пользователя”). Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят и их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА». Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,02 $см^3$ аттестованного раствора селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием селена 0,02 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Трасса Se

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td>1 - Вкл.</td><td>2 - Вкл.</td><td colspan="3">3 - Вкл.</td><td>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">Постоянно-токовая
Шаг - 2
Амплитуда - 0
Задержка 1- 50
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
Iрез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1 : -1,000
0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>40 с</td><td>0,00
1,20</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>60 с</td><td>-0,400</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>15 с</td><td>+0,300</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость
50 мВ/с</td><td>+1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная - Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Se
Потенциал 0,900
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

А.2.3 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» команда «ДОБАВКА»).

А.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку аттестованного раствора селена объемом 0,02 $см^3$ концентрации 10 $мг/дм^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

А.2.5 Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	10,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Se	0,02	10,0

А.2.6 После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрите «СОДЕРЖАНИЕ».

А.2.7 Если расхождение между результатами в ячейках составляет <20 %, золото-графитовый электрод 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 селена

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

А.3.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики внести пробы, подготовленные для измерения по п.9.5. методики.

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 исключают.

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

Например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	10,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Se	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС селена с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажимают команду «ПУСК» в меню действий по «ДОБАВКЕ».
Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых у Вас проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» (см. «Руководство пользователя»).

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

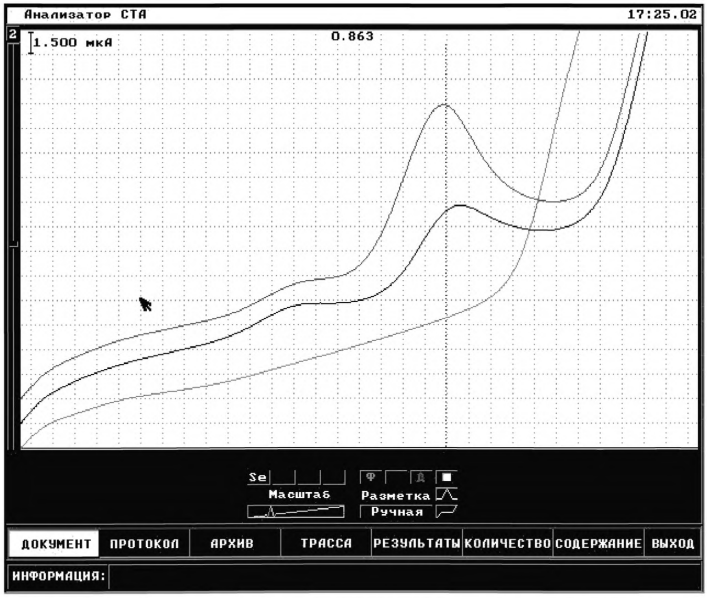


Рисунок 1. Вольтамперограммы селена в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) АС селена

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

Б.1 Общие положения

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

Б.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 «Смеси аттестованные. Общие требования к разработке»);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

Б.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.

Б.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (Б.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (Б.2)$$

Б.2.3 Если условие (Б.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.

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

Б.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по Б.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) 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 $\overline{X_2}$.

Б.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6 А, $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (Б.5)$$

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

При невыполнении условия (Б.5) измерения повторяют.

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

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

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

Б.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$ - 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 6 А.

$\overline{X}$ - 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 от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

Б.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_{Д} = \sqrt{\Delta_{л\overline{X}'}^{\ 2} + \Delta_{л\overline{X}}^{\ 2}}, \quad \text{где} \qquad (Б.7)$$

$\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 11.2 настоящего документа.

Б.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq Кд . \qquad (Б.8)$$

При невыполнении условия (Б.8) эксперимент повторяют.
При повторном невыполнении условия (Б.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

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

Б.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 – *X* и его аттестованным значением – *C*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_П = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad (Б.10)$$

Б.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \leq К\ . \qquad (Б.11)$$

При невыполнении условия (Б.11) эксперимент повторяют.

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

(Введено дополнительно, Изм. №1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Захарова Э.А. - к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Филичкина О.Г. – н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент каф. физической и аналитической химии Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru*, *www.microlab.tpu.ru

Инструкция №1
выполнение измерений с использованием
комплекса вольтамперометрического СТА
(с программным обеспечением Windows)
для определения массовой концентрации СЕЛЕНА

При выполнении ИВ измерений проводят следующие операции
- подготовка рабочего (графитового) электрода;
- проверка электрохимической ячейки на чистоту: проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов;
- проверка работы золото-графитового электрода по контрольной пробе селена;
- ИВ измерения при анализе пробы на содержание селена.

1.1 Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный вольтамперометрический комплекс.

Электроды **– 3-х электродная система**:
- индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электохимически нанесенной на него пленкой золота);
- электрод сравнения и вспомогательный электрод – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
- трубочки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

1.2 Подготовка графитового электрода, получение золото-графитового электрода (ЗГЭ)

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованного на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (объемом около 10 см^3) помещают в электролитическую ячейку, устанавливают соответствующую систему электродов.

Загружают файл созданной заранее методики **«Обработка ГЭ в серной кислоте»** (в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел «Создание новой методики»).

В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Обработка ГЭ в серной кислоте**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**30**	**0,000**	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-		
Y	**Обработка электрода**	**60**	**-1,000 +1,000**	-	Y	Y
	Очистка электрода	0	0,000	-		
	Накопление	0	0,000	-		
	Успокоение	0	0,000			
	Развертка	0 мВ/с	0,000			

Развертка

Трасса	**Развертка**		Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки		[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока		**3,0** мА			
Шаг развертки		**1** мВ			
Задержка 1		**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2					
Начало импульса					
Окончание импульса					
Амплитуда					
Накопление		**1 раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **0**		
Y	Ячейка 2				
Y	Ячейка 3	Схема **[2-х электродная]**		Инверсия по току	
				Инверсия по потенциалу	
				Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**		
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**		Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль

	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ
1		0,000	0,000
2		0,000	0,000

Сохраняют методику: в команде главного меню **«Сохранить методику»** или панели управления  (например «Обработка ГЭ в серной кислоте»). Запускают команду  **«Запуск подготовки раствора»**.

Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу проводят нанесение на поверхность золотой пленки электрохимически из раствора $AuCl_3$.

Для этого в электрохимической ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100 $мг/дм^3$.

Загружают файл созданной заранее методики **«Формирование ЗГЭ»** (в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»).

В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая методика.**
Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика

Наименование [**Формирование ЗГЭ**]

	Трасса	Развертка	Режим		Элемент		Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,800**		**-**	Y	Y
Y	**Накопление**	**180**	**- 0,300**		-	Y	Y
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**3,0** мА			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2				
Начало импульса				
Окончание импульса				
Амплитуда				
Накопление	**1 раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **0**	
Y	Ячейка 2	**[1]**		
Y	Ячейка 3	Схема	Инверсия по току	
		[2-х электродная]	Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка			**Форма разметки**	
[Ручная]		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		0,000	0,000	
2		0,000	0,000	

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например «**Формирование ЗГЭ**»).

Запускают команду «**Запуск подготовки раствора**». Комплекс проводит 1 измерение. Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

Перед работой (в последующие дни) электрод не протирают, а ополаскивают бидистиллированной водой и проводят обработку в серной кислоте, как и перед нанесением золотой пленки.

Электроды готовы к работе.

3 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Se анодный» или «Se вода»**), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику.

Создание новой методики. В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [**Определение селена вода**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**1,200**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**40**	**1,200**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**60**	**- 0,200**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**15**	**0,200**				
Y	**Развертка**	**50мВ/с**	**1,200**				

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ			
Задержка 1	**60** %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			
Окончание импульса	%			↓
Амплитуда	мВ		↓	
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **30**	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема **[3-х электродная]**		Инверсия по току
				Инверсия по потенциалу
				Первая производная
Разметка			**Форма разметки**	
Ручная		**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль

	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ
1	**Se**	**0,900**	**70**
2			

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**

	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %	Характеристика погрешности, σ, %
1	**Se**	**40**	**40**

Сохраняют методику: или в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например **«Se анодный» или «Se вода»**).

Измерение фона. Стаканчики с раствором фонового электролита объемом 10 $см^3$ (9,6 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,40 $см^3$ хлорной кислоты, разбавленной (1:1), помещают в ячейку**. З**апускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,01 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,01 мкА).

Проверка работы золото-графитового электрода по контрольной пробе селена

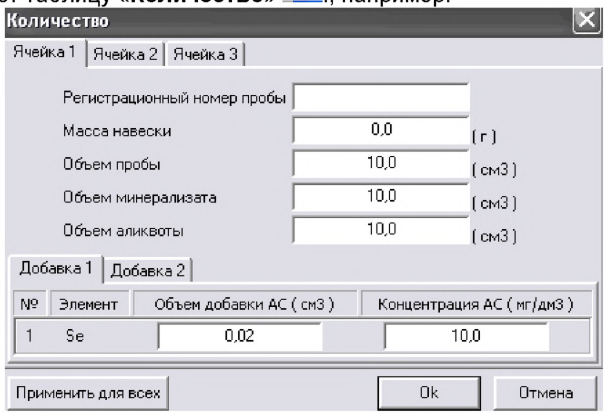
В чистые стаканчики, проверенные на чистоту, вводят по 0,02 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 мг/$дм^3$ (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел «Запуск анализа добавки»). Вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 $см^3$ той же концентрации. Запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично пробе.

Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе

Заполняют таблицу **«Количество»** ., например:



Для перехода в таблицу **«Концентрация»** в главном окне на панели управления нажимают кнопку –  **Окно просмотра результат анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел «Вычисление концентрации»

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 20 %, золото-графитовые электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

Растворы с контрольной пробой селена выливают из стаканчиков; электроды промывают; стаканчики промывают.

3 ИВ измерения при анализе пробы на содержание селена

Одновременно рекомендуется проводить измерения двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы», помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки по 0,02 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 $мг/дм^3$ (АС-1) или другой АС в зависимости от предполагаемой концентрации селена в пробе, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

Запускают команду **«**  **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

В окне «Просмотр результатов измерения сигнала»  смотрят результаты разметки для всех типов вольтамперограмм во всех 3-х ячейках.

***Вычисление массовых концентраций элемента*.** В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, концентрацию и объем добавки АС.

Нажимают кнопку – **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в архиве.** (См. «Руководство пользователя», раздел 5 «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате *Microsoft ® Word* по существующему шаблону отчета (См. «Руководство пользователя»). Так же возможно создание шаблона по оформления отчета (См. «Руководство пользователя»).

gost.e-ecolog.ru