Томский политехнический университет
ООО «НПП «Томьаналит»

МУ 31-08/04

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОБЩЕГО ЙОДА, ИОДИД-ИОНОВ И ИОДАТ-ИОНОВ В **МИНЕРАЛЬНЫХ, ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора:

ФР.1.31.2004.01165

Номер по Государственному реестру методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга:

ПНД Ф 14.1:2:4.224-06

gost.e-ecolog.ru

Томский политехнический университет
ООО "Научно-производственное предприятие "Томьаналит"

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А.Власов
«18» 06 2004г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НПП «Томьаналит»
_____ В.И.Чернов
«15» июня 2004г.

МУ 31-08/04
(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОБЩЕГО ЙОДА, ИОДИД-ИОНОВ И ИОДАТ-ИОНОВ В **МИНЕРАЛЬНЫХ, ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

ТОМСК

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО №31-08/04

об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего йода, иодид-ионов и иодат-ионов в водах минеральных, питьевых, природных и сточных методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная в лаборатории приборов вольтамперометрического анализа химико-технологического факультета Томского политехнического университета и ООО «НПП Томьаналит», регламентированная в МУ 31-08/04, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики, теоретического и экспериментального исследования методики.

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R\bar{X}}$, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_0$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Иодат-ионы	От 0,0005 до 1,0 вкл.	13	17	13	36
Иодид-ионы	От 0,0001 до 1,0 вкл.	10	13	11	28
Общий йод	От 0,0007 до 2,2 вкл.	12	15	11	31

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), $R_{\bar{X}}$, %
Иодат-ионы	От 0,0005 до 1,0 вкл.	36	47
Иодид-ионы	От 0,0001 до 1,0 вкл.	28	36
Общий йод	От 0,0007 до 2,2 вкл.	33	42

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в п.11.2 документа на методику анализа.

Процедуру контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

"11" 06 2004г.

КОПИЯ ВЕРНА

Зам. директора по метрологии ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации" М.М. Чухланцева

КОПИЯ ВЕРНА
ООО «НПП» ТОМЬАНАЛИТ»

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовых концентраций общего йода, иодид-ионов и иодат-ионов в минеральных, питьевых, природных и сточных водах.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе УФ-облучения или минерализации проб. Методику применяют для измерения концентраций общего йода, иодид- и иодат-ионов в диапазонах, указанных в таблице 1.

Предельно допустимая концентрация общего йода в воде составляет 0,125 мг/дм^3. Для иодид-ионов и иодат-ионов предельно допустимые концентрации в воде не установлены.

1 Характеристики погрешности измерений

Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Иодат-ионы	От 0,0005 до 1,0 вкл.	13	17	36
Иодид-ионы	От 0,0001 до 1,0 вкл.	10	13	28
Общий йод	От 0,0007 до 2,2 вкл.	12	15	31

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

2.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический типа ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером — ТУ 4215-001-59681863-2005; ТУ 4215-001-59681863-2003; ТУ 4215-000-36304081-96; ТУ 4215-001-36304081-99

В комплект анализатора входят: рабочий электрод – ртутно-пленочный или серебряный модифицированный; электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) см^3

Весы аналитические ВЛА-200 — ГОСТ 24104-88Е

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) см^3 — ТУ 64-1-3329-81

Пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) см^3 1 или 2 класса — ГОСТ 29169-91

Стандартные образцы состава раствора иодид-ионов — ГСО 6088-91

2.2 Вспомогательные устройства

Дистиллятор — ТУ 61-1-721-79

Электроплитка или печь двухкамерная ПДП-18М — ГОСТ 14919-83; ТУ 344320-001-36304081-97

Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание за-

данного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ±25 °С, или печь двухкамерная ПДП-18М	
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770-74Е, 20292-80
Фарфоровые тигли	ГОСТ 19908-90

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

2.3 Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026
Азот газообразный или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%	ГОСТ 9293-73

2.4 Реактивы

Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота азотная, х.ч.	ГОСТ 4461-77
Кислота муравьиная, х.ч.	ГОСТ 5848-73
Калий йодистый, х.ч.	ГОСТ 4232-74
Калий йодновато-кислый, ч.д.а.	ГОСТ 4202
Калия перхлорат, ос.ч.	
Калия гидроокись, ч.д.а.	ГОСТ 4228-77
Вода бидистиллированная или	ТУ-6-09-2502-77
вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора перманганата калия на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	ГОСТ 6709-72
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калий хлористый, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658-73
Ртуть одновалентная азотнокислая двухводная	ГОСТ 4521-78
Кислота аскорбиновая, ч.д.а.	ГОСТ 6245-88

3 Метод измерений

Массовые концентрации общего йода, иодид- и иодат-ионов в водах определяют методом катодной инверсионной вольтамперометрии. Определение всех форм йода проводят в виде иодид-ионов с применением серебряного модифицированного электрода или ртутно-пленочного электрода. Иодид-ионы определяют непосредственно в разбавленной пробе на фоне 0,1 моль/$дм^3$ муравьиной кислоты. Иодат-ионы восстанавливают до иодид-ионов аскорбиновой кислотой и проводят определение суммарного содержания иодид- и иодат-ионов на фоне 0,1 моль/$дм^3$ муравьиной кислоты. По разнице суммы концентраций иодид- и иодат-ионов и концентрации иодид-ионов вычисляют концентрацию иодат-ионов. Для определения валового содержания йода пробу подвергают УФ-облучению в течение 600 с и проводят измерения на фоне 0,5 моль/$дм^3$ муравьиной кислоты. По данной методике также может быть оценена концентрация йодорганических соединений в пробе воды путем вычитания из концентрации общего йода суммы концентраций иодид- и иодат-ионов.

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой концентрации йода соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2 При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и руководством по эксплуатации приборов.

4.3 Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в рабочих условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха (10-30) °С, атмосферном давлении (630-800) мм.рт.ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную подготовку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики или фарфоровые тигли протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Если проводят минерализацию проб, то стаканчики и фарфоровые тигли прокаливают в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 60 минут.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2 Приготовление растворов

Основной раствор, содержащий 1000,0 мг/дм^3 иодид-иона. Используют государственный стандартный образец состава растворов с аттестованной концентрацией иодид-ионов 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3).

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

При отсутствии ГСО раствора иодид-ионов возможно приготовление основного раствора, содержащего 1000,0 мг/дм^3 *иодид-иона,* из соли калия йодистого марки х.ч. или ос.ч. Раствор калия йодистого с концентрацией иодид-иона 1000 мг/дм^3 готовят следующим образом:

Реактив калий йодистый высушивают до постоянной массы при (105-110) °С. Навеску (0,1308±0,0002) г калия йодистого растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла.

Погрешность приготовления основного раствора не превышает 3 % отн. Основной раствор устойчив в течение шести месяцев.

Аттестованные смеси с содержанием иодид-иона по 100,0; 10,0; 1,0 мг/дм^3. Готовят разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 см^3 или 5,0 см^3 согласно таблице 2.

Хранят растворы в темном месте или в посуде из темного стекла. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

Основной раствор, содержащий 1000,0 мг/дм^3 иодат-иона. На аналитических весах взвешивают 0,1223 г калия йодноватокислого (предварительно высушенного до постоянного веса) с точностью до 0,0002 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют бидистиллированной водой. Доводят объем раствора до метки би-

дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла. Срок хранения раствора 6 месяцев.

Аттестованные смеси с содержанием иодат-иона по 100,0; 10,0; 1,0 мг/дм³ Готовят разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см³ бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 см³ или 5,0 см³ согласно таблице 2.

Хранят растворы в темном месте или в посуде из темного стекла. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

Таблица 2 – Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления, мг/дм³	Отбираемый объем, см³	Объем мерной посуды, см³	Концентрация приготовленной аттестованной смеси, мг/дм³	Срок хранения, дней
1000	5,00	50,0	100	90
100	5,00	50,0	10,0	14
10,0	5,00	50,0	1,00	1
1000	1,00	10,0	100	90
100	1,00	10,0	10,0	14
10,0	1,00	10,0	1,00	1
1000	0,5	5,0	100	90
100	0,5	5,0	10,0	14
10,0	0,5	5,0	1,00	1

Калия гидроокись 10%. 10,0 г калия гидроокиси растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более шести месяцев.

Калия хлорид 1 М. 7,46 г калия хлорида растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см³. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Калия перманганат 3 %. 3,00 г калия перманганата растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

7.3 Подготовка электродов

Хлорсеребряный электрод *(ХСЭ).* Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой серебра хлоридом, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором калия хлорида. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором калия хлорида (при заполнении иголку шприца опускают до дна корпуса). Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида не реже одного раза в неделю.

ХСЭ, используемый для амальгамирования рабочего электрода, перезаполняют раствором хлорида калия каждый раз перед использованием.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде (при использовании анализатора ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают), незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (при использовании анализатора ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают).

Примечание – Электроды сравнения и вспомогательные электроды не путать! Для удобства использования электроды сравнения (С) и вспомогательные электроды (В) можно пометить маркером.

Рабочий серебряный электрод модифицированный *(СЭМ).* СЭМ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой с модифицированной поверхностью диаметром 1,1 мм, длиной (7-8) мм.

При использовании СЭМ хранят на воздухе в закрытой чашке Петри (при работе на анализаторе ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают). При использовании новых СЭМ или СЭМ, с которыми не работали более недели, проводят подготовку электродов.

Подготовка СЭМ.

7.3.1 Открывают методику «Подготовка СЭМ для I».

7.3.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором, серебряные модифицированные и хлорсеребряные электроды устанавливают в анализатор.

7.3.3 Проводят регистрацию 3 вольтамперограмм фона (регистрируемые вольтамперограммы не несут полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо).

7.3.4 Выливают содержимое стаканчиков (раствор в стаканчиках приобретает серую окраску).

***Рабочий ртутно-пленочный электрод** (РПЭ).* РПЭ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,1 мм, длиной (7-8) мм. Для подготовки электрода к работе на поверхность серебра наносят пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1-2) мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра.

В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют влажной фильтровальной бумагой или другим незаамальгамированным рабочим электродом и повторно растирают ртуть на электроде фильтровальной бумагой.

Заамальгамированный электрод промывают бидистиллированной водой.

«Электрохимический» способ амальгамирования электрода.

1) Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА незаамальгамированный рабочий электрод и ХСЭ, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Данный ХСЭ используют только для нанесения пленки ртути, перед использованием его заполняют свежим одномолярным раствором калия хлорида.

2) Проводят нанесение пленки ртути при токе накопления 1,5 мА; длительности 180 секунд без перемешивания раствора. Для этого:

- при использовании анализатора ТА-4:

выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов...» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F4>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбран канал «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока 1,5 мА; в графе «Время» - 180 секунд; в графе «Вибрация» - значение 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

- при использовании анализаторов ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

в программе «VALab 2000» выбирают пункт главного меню «Подготовка электрода»; в появившейся на экране таблице отмечают канал «А», устанавливают значение тока накопления 1.5 мА; время 180 секунд и выполняют команду «Начать подготовку»;

3) Вынимают из анализатора готовый РПЭ и ополаскивают его бидистиллированной водой.

4) При необходимости повторяют операции по п.п. 2) и 3) для второго и третьего РПЭ.

Раствор ртути из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки ртути. Из одного раствора ртути возможно накопление пленки не более 100 раз.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода.

Заамальгамированные электроды хранят в бидистиллированной воде (при работе на анализаторе ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают). Незаамальгамированные электроды хранят на воздухе (при работе на анализаторе ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают).

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

7.4 Отбор проб

Пробы воды объемом (0,2-0,5) дм^3 отбирают в емкость из темного стекла в соответствии с ГОСТами Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000. Пробы хранят при температуре (2-5) °С. Анализ проводят в день отбора проб.

7.5 Предварительная подготовка проб

Предварительную подготовку проб путем минерализации проводят только при определении валового содержания йода в воде в следующих случаях:

- при анализе сточных вод;
- если при прямом анализе вод были получены неприемлемые результаты;
- если пик йода при регистрации последовательных вольтамперограмм пробы уменьшается более чем на 30 %.

Во всех остальных случаях анализ проб воды проводится без предварительной минерализации проб.

7.5.1 Минерализация проб

7.5.1.1 В кварцевый стаканчик (фарфоровый тигель), предварительно подготовленный по п.7.1 и проверенный на чистоту по п.7.8, помещают 10,0 см^3 анализируемой воды. Добавляют 1 см^3 раствора калия гидроокиси концентрации 10 % массовых и оставляют на 30 минут, накрыв стаканчик (тигель) фильтровальной бумагой. Выпаривают досуха на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП-18М при температуре 120 °С. Затем выдерживают стаканчик в муфеле или в камере озоления печи ПДП-18М 20 минут при 550 °С. Минерализация считается законченной, если в результате озоления получена однородная зола белого или серого цвета.

7.5.1.2 Если зола содержит угольные включения, то стаканчик охлаждают (3-5) минут, добавляют в него 1 см^3 бидистиллированной воды и калия перхлората на кончике лопатки (около 0,02 г). Хорошо перемешивают стеклянной палочкой и выпаривают на электроплитке при температуре 150 °С или в выпаривателе печи ПДП-18М по программе: 120 °С – 5 минут; 150 °С – 15 минут; 200 °С – 5 минут.

7.5.1.3 Стаканчик помещают в муфель или камеру озоления печи ПДП-18М и выдерживают пробу при температуре 550 °С 20 минут, после чего стаканчик вынимают.

7.5.1.4 Если зола содержит обугленные частицы, обработку пробы повторяют по п.7.5.1.2-7.5.1.3. Обработку пробы по п.7.5.1.2-7.5.1.3 проводят не более двух раз.

7.5.2 Растворение золы

Перед анализом золу, полученную по п.7.5.1, растворяют в 10,0 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают раствор стеклянной палочкой. Добавляемую воду отмеряют с точностью до 0,01 см^3. Дают отстояться 5 минут и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы.

7.5.3 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводится для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично пробоподготовке анализируемой воды, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой, чистый стаканчик.

7.6 Подготовка анализатора

7.6.1 Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в руководстве пользователя программного обеспечения.

Перед началом измерений настраивают программу, под управлением которой работает вольтамперометрический анализатор, на измерение концентрации общего йода, иодид- и иодат-ионов. Для этого выбирают и открывают необходимую методику.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствуют методики «Определение йода в воде», «Определение иодид- и иодат-ионов в воде», «Подготовка СЭМ для I», их необходимо создать и сохранить в соответствии со справочным руководством к программному обеспечению.

7.6.2 *Параметры методики «Определение йода в воде» для измерения концентрации общего йода*

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трехэлектродная (вспомогательный электрод включен).

Повторов в серии: 5.

Таблица 3 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Определение йода в воде»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			Газ	УФ-лампа	Вибрация
Подготовка*	-0.5	60	Выкл.	Вкл.	Вкл.
Растворение	-0.5	10	Выкл.	Вкл.	Вкл.
Накопление	-0.1	30	Выкл.	Вкл.	Вкл.
Успокоение	0	2	Выкл.	Выкл.	Выкл.

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Потенциал пика йода: минус 0.4 В для СЭМ; минус 0.3 В для РПЭ.

Форма развертки потенциала: дифференциально-импульсная.

Потенциал начала развертки: 0 В.

Потенциал конца развертки: минус 1.0 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Метод расчета пиков: по высоте.

Инверсия кривых: включена.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 5.

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.3 *Параметры методики «Определение иодид- и иодат-ионов в воде» для измерения концентрации иодид- и иодат-ионов*

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Определение иодид- и иодат-ионов в воде»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			Газ	УФ-лампа	Вибрация
Подготовка*	-0.5	120	Вкл.	Выкл.	Вкл.
Растворение	-0.5	10	Вкл.	Выкл.	Вкл.
Накопление	-0.1	60	Вкл.	Выкл.	Вкл.
Успокоение	0	2	Выкл.	Выкл.	Выкл.

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Ячейка: трехэлектродная (вспомогательный электрод включен).

Повторов в серии: 5.

Потенциал пика йода: минус 0.4 В для СЭМ; минус 0.3 В для РПЭ.

Форма развертки потенциала: дифференциально-импульсная.

Потенциал начала развертки: 0 В.

Потенциал конца развертки: минус 1.0 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Метод расчета пиков: по высоте.

Инверсия кривых: включена.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 5.

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.4 *Параметры методики «Подготовка СЭМ для I» для подготовки СЭМ к работе*

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трехэлектродная (вспомогательный электрод включен).

Повторов в серии: 3.

Таблица 5 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Подготовка СЭМ для I»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств	
			УФ-лампа	Вибрация
Растворение	0.8	20	Вкл.	Вкл.
Успокоение	0	2	Выкл.	Выкл.

Потенциал пика йода: минус 0.4 В для СЭМ; минус 0.3 В для РПЭ.

Форма развертки потенциала: дифференциальная импульсная.

Потенциал начала развертки: 0 В.

Потенциал конца развертки: минус 1.0 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Метод расчета пиков: по высоте.

Инверсия кривых: включена.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление»; число повторов – 5.

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.7 Отмывка электрохимических ячеек

Отмывку стаканчиков и электродов проводят перед анализом каждой пробы.

При использовании ртутно-пленочных электродов предварительно осматривают их рабочую поверхность. Серебро должно быть равномерно покрыто пленкой ртути. В противном случае проводят подготовку РПЭ по п.7.3.

7.7.1 Подготовленные по п.7.3 ХСЭ, РПЭ или СЭМ, стаканчики с (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты устанавливают в анализатор.

7.7.2 Открывают методику «Определение йода в воде».

Отключают этапы «Подготовка» и «Накопление» и проводят регистрацию пяти вольтамперограмм при времени подготовки и времени накопления 0. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо.

7.7.3 Выливают содержимое стаканчиков. Наливают в них (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ муравьиной кислоты, помещают в анализатор и вновь регистрируют пять вольтамперных кривых при времени подготовки и времени накопления 0.

7.7.4 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.8 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение йода в воде», установлены электроды).

7.8.1 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ муравьиной кислоты.

7.8.2 Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор. После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение йода в воде» включают этапы «Подготовка» и «Накопление».

Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 10:1 – 20:1 при времени накопления 30 с. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются готовыми для работы, если на вольтамперограммах отсутствует пик йода.

7.8.3 Если не удается добиться отсутствия пиков на вольтамперограммах и пик йода не превышает 30 нА, обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые, усредняют воспроизводимые, при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока. При расчете результатов анализа параметр «Учет фона» должен быть включен.

7.8.4 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов (не позднее, чем через (3-5) минут) раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.7.9.

7.9 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работу электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

б) после нанесения пленки ртути на поверхность электрода;

в) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

г) при отсутствии на вольтамперограммах пика йода.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.7.8 (открыта методика «Определение йода в воде», установлены электроды).

7.9.1 В кварцевые стаканчики с фоновым раствором, проверенные на чистоту по п.7.8, добавляют 0,04 $см^3$ аттестованной смеси иодид-иона концентрации 1 $мг/дм^3$.

Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с.

Примечание: Облучение раствора в течение 60 секунд для дезактивации растворенного кислорода проводят только один раз. При последующих регистрациях в этом же растворе, если после облучения раствора прошло не более пяти минут, и если в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, уменьшают время подготовки до 20 секунд.

7.9.2 Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты: 1,0 $см^3$.

Объем минерализата: 1,0 $см^3$.

Масса навески по каналам: 1,0 г.

Размерность для расчета концентраций - $мг/дм^3$.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1 – 20:1.

7.9.3 После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.9.4 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.5 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация С [мг/л] - 1; объем V [мл] - 0,04.

Вносят в каждую ячейку 0,04 $см^3$ аттестованной смеси иодид-иона концентрации 1 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

7.9.6 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В про-

тивном случае регистрацию повторяют. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.7 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пика йода, включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации йода входят в интервал (0,030-0,050) мг/дм^3, то электроды работают удовлетворительно. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,023 мг/дм^3 - полученная, 0,040 мг/дм^3 - введенная), проверку электродов повторяют с новым фоновым раствором.

При использовании серебряных модифицированных электродов в случае получения повторных неудовлетворительных результатов, проводят регенерацию поверхности СЭМ по п.7.9.8, затем подготовку поверхности СЭМ по п.7.9.9 и повторяют проверку работы работы электродов по п.п.7.9.1-7.9.7.

7.9.8 Регенерация поверхности СЭМ.

Для регенерации поверхности СЭМ на поверхность серебра наносят пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

7.9.8.1 «Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1-2) мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра.

В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют влажной фильтровальной бумагой или другим незаамальгамированным рабочим электродом и повторно растирают ртуть на электроде фильтровальной бумагой.

Заамальгамированный электрод промывают бидистиллированной водой.

7.9.8.2 «Электрохимический» способ амальгамирования электрода.

1) Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА незаамальгамированный рабочий электрод и ХСЭ, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Данный ХСЭ используют только для нанесения пленки ртути, перед использованием его заполняют свежим одномолярным раствором калия хлорида.

2) Проводят нанесение пленки ртути при токе накопления 1,5 мА; длительности 180 секунд без перемешивания раствора. Для этого:

- при использовании анализатора ТА-4:

выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов...» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F4>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбран канал «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока 1,5 мА; в графе «Время» - 180 секунд; в графе «Вибрация» - значение 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

- при использовании анализаторов ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

в программе «VALab 2000» выбирают пункт главного меню «Подготовка электрода»; в появившейся на экране таблице отмечают канал «А», устанавливают значение тока накопления 1.5 мА; время 180 секунд и выполняют команду «Начать подготовку»;

3) Вынимают из анализатора СЭМ с нанесенной пленкой ртути и ополаскивают его бидистиллированной водой.

4) При необходимости повторяют операции по п.п. 2) и 3) для второго и третьего СЭМ.

Раствор ртути из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки ртути. Из одного раствора ртути возможно накопление пленки не более 100 раз.

7.9.8.3 После нанесения пленки ртути СЭМ выдерживают в бидистиллированной воде (2-4) дня до полного впитывания ртути (при использовании анализатора ТА-4 защитные колпачки с электродов не снимают). При этом происходит формирование нового амальгамного слоя. После этого проводят подготовку поверхности СЭМ.

7.9.9 Подготовка поверхности СЭМ.

7.9.9.1 Открывают методику «Подготовка СЭМ для I».

7.9.9.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором, серебряные модифицированные после регенерации и хлорсеребряные электроды устанавливают в анализатор.

7.9.9.3 Проводят регистрацию 3 вольтамперограмм фона (регистрируемые вольтамперограммы не несут полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо).

7.9.9.4 Выливают содержимое стаканчиков (раствор в стаканчиках приобретает серую окраску).

7.9.10 После регенерациии и подготовки поверхности СЭМ проводят проверку работы электродов по п.п.7.9.1-7.9.7.

8 Выполнение измерений

В качестве рабочих электродов используют *серебряные электроды модифицированные или ртутно-пленочные электроды.*

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1 Определение валового содержания йода в воде

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение йода в воде», установлены электроды).

Анализ проводят в проверенных на чистоту стаканчиках по п.7.8.

8.1.1 После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение йода в воде» включают этапы «Подготовка» и «Накопление».

8.1.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 10:1 - 20:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.3 В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту анализируемой воды. Объем аликвоты зависит от содержания йода в воде. Если уровень содержания йода в воде известен, объем аликвоты отбирают в соответствии с таблицей 6.

Таблица 6 – Рекомендуемый объем пробы для анализа

Предполагаемое содержание йода в воде, $мг/дм^3$	Объем аликвоты пробы, $см^3$
0,001-0,004	10
0,004-0,01	5
0,01-0,05	2
0,05-0,1	1
0,1-0,5	0,4
0,5-1	0,1
1-2	0,04

Если примерное содержание йода в воде неизвестно, то рекомендуемый объем пробы составляет:

- для минеральных вод: (0,05-0,5) $см^3$;
- для природных вод: (0,5-5,0) $см^3$;
- для водопроводных и сточных вод: (2,0-5,0) $см^3$;
- для вод, подготовленных по п.7.5: (0,5-3,0) $см^3$.

Первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают значения параметров пробы: объем аликвоты - объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,04-5,0 $см^3$), объем минерализата – 1,0 $см^3$ и масса навески – 1,0 г. Размерность для расчета концентраций – $мг/дм^3$.

8.1.4 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 600 секунд.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1-20:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

Если пик йода зашкаливает или больше 3-3,5 мкА, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и уменьшают время накопления.

Если пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и вносят дополнительную аликвоту пробы.

Каждая проба облучается 600 секунд один раз. При повторной регистрации вольтамперограмм пробы уменьшают время подготовки до 20 секунд и при внесении дополнительной аликвоты пробы исправляют в таблице параметров пробы объем аликвоты на больший с учетом уже сделанной.

В итоге должно быть зарегистрировано две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.5 Если при анализе аликвоты пробы объемом 5,0 $см^3$ пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, из стаканчиков все выливают. Наливают 10,0 $см^3$ пробы, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики устанавливают в анализатор. Устанавливают время на этапе «Подготовка» 600 секунд, значение объема аликвоты - 10,0 $см^3$ и проводят регистрацию и обработку вольтамперограмм пробы по п.8.1.4.

8.1.6 Если при регистрации серии вольтамперограмм пробы пик йода уменьшается более чем на 30 %, необходимо провести подготовку пробы по п.7.5 и повторить операции по п.8.1.1-8.1.4.

8.1.7 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с. Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси иодид-иона в каждую ячейку.

8.1.8 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Делают еще одну добавку, чтобы пик вырос на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

8.1.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.10 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик йода, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения содержания йода в анализируемой пробе.

8.1.11 Если в результате анализа будут получены неприемлемые результаты, необходимо провести подготовку пробы по п.7.5 и повторить измерения по п.8.1.1-8.1.10.

8.1.12 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой по п.7.7.

8.2 Определение содержания иодид-ионов в воде

8.2.1 Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (при этом открыта методика «Определение иодид- и иодат-ионов в воде», установлены электроды, трубочки для газа, подключена подача газа к анализатору.

После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение иодид- и иодат-ионов в воде» включают этапы «Подготовка» и «Накопление».

8.2.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор. Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 10:1 - 20:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.2.3 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с. В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту анализируемой воды. Объем аликвоты зависит от содержания йода в воде. Если уровень содержания йода в воде известен, объем аликвоты отбирают в соответствии с таблицей 6. Если примерное содержание йода в воде неизвестно, то рекомендуемый объем пробы составляет:

- для минеральных вод: (0,05-0,5) $см^3$;
- для природных вод: (0,5-5,0) $см^3$;
- для водопроводных и сточных вод: (2,0-5,0) $см^3$.

Первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают значения параметров пробы: объем аликвоты - объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,04-5,0 $см^3$), объем минерализата –1,0 $см^3$ и масса навески – 1,0 г. Размерность для расчета концентраций – $мг/дм^3$.

8.2.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1-20:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

Если пик йода зашкаливает или больше 3-3,5 мкА, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и уменьшают время накопления.

Если пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и вносят дополнительную аликвоту пробы.

При повторной регистрации вольтамперограмм пробы в случае внесения дополнительной аликвоты пробы исправляют в таблице параметров пробы объем аликвоты на больший с учетом уже сделанной.

В итоге должно быть зарегистрировано две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.2.5 Если при анализе аликвоты пробы объемом 5,0 $см^3$ пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, из стаканчиков все выливают. Наливают 10,0 $см^3$ пробы, добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики устанавливают в анализатор. Устанавливают время на этапе «Подготовка» 120 секунд, значение объема аликвоты - 10,0 $см^3$ и проводят регистрацию и обработку вольтамперограмм пробы по п.8.2.4.

8.2.6 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 секунд. Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси иодид-иона в каждую ячейку.

8.2.7 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Делают еще одну добавку, чтобы пик вырос на 50-150 % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

8.2.8 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.2.9 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик йода, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения концентрации иодид-иона в анализируемой пробе.

8.2.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой по п.7.7.

8.3 Определение суммарного содержания иодид- и иодат-ионов в воде

8.3.1 Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (при этом открыта методика «Определение иодид- и иодат-ионов в воде», установлены электроды, трубочки для газа, подключена подача газа к анализатору.

После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение иодид- и иодат-ионов в воде» включают этапы «Подготовка» и «Накопление».

8.3.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды, 0,1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и примерно (0,03-0,04) г (на кончике лопатки) сухой аскорбиновой кислоты (для восстановления иодат-ионов до иодид-ионов). Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор. Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе10:1 - 20:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.3.3 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с. В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту анализируемой воды. Объем аликвоты зависит от содержания йода в воде. Если уровень содержания йода в воде известен, объем аликвоты отбирают в соответствии с таблицей 6. Если примерное содержание йода в воде неизвестно, то рекомендуемый объем пробы составляет:

- для минеральных вод: (0,05-0,5) $см^3$;
- для природных вод: (0,5-5,0) $см^3$;
- для водопроводных и сточных вод: (2,0-5,0) $см^3$.

Первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают значения параметров пробы: объем аликвоты - объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,04-5,0 $см^3$), объем минерализата –1,0 $см^3$ и масса навески – 1,0 г. Размерность для расчета концентраций – $мг/дм^3$.

8.3.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1-20:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

Если пик йода зашкаливает или больше 3-3,5 мкА, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и уменьшают время накопления.

Если пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение» и вносят дополнительную аликвоту пробы.

При повторной регистрации вольтамперограмм пробы в случае внесения дополнительной аликвоты пробы исправляют в таблице параметров пробы объем аликвоты на больший с учетом уже сделанной.

В итоге должно быть зарегистрировано две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.3.5 Если при анализе аликвоты пробы объемом 5,0 $см^3$ пик йода не проявляется или не превышает пика в фоне, из стаканчиков все выливают. Наливают 10 $см^3$ пробы, добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и примерно (0,03-0,04) г (на кончике лопатки) сухой аскорбиновой кислоты. Стаканчики устанавливают в анализатор. Устанавливают время на этапе «Подготовка» 120 секунд, значение объема аликвоты - 10,0 $см^3$ и проводят регистрацию и обработку вольтамперограмм пробы по п.8.3.4.

8.3.6 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 секунд. Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси иодид-иона в каждую ячейку.

8.3.7 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Делают еще одну добавку, чтобы пик вырос на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

8.3.8 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.3.9 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик йода, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения суммарного содержания иодид- и иодат-ионов в анализируемой пробе.

8.3.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой по п.7.7.

8.4 Определение содержания иодат-ионов в воде

8.4.1 Определяют содержание иодид-ионов в пробе по п.8.2.

8.4.2 Определяют суммарное содержание иодид- и иодат-ионов в пробе по п.8.3.

8.4.3 Содержание иодат-ионов в воде вычисляют путем вычитания содержания иодид-ионов, найденного по п.8.2 и рассчитанного по п.9.2, из суммарного содержания иодид- и иодат-ионов, найденного по п.8.3 и рассчитанного по п.9.2. Оформление результатов измерений проводят в соответствии с п.10.

8.5 Оценка содержания йодорганических соединений в воде

Содержание йодорганических соединений в воде может быть рассчитано путем вычитания суммарного содержания иодид- и иодат-ионов, определенного по п.8.3, из валового содержания йода в анализируемой воде, определенного по п.8.1.

9 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Результат единичного анализа вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (1)$$

где:

X_i - массовая концентрация определяемой формы йода в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси иодид-ионов, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки аттестованной смеси иодид-ионов, см^3;

I_1 - величина пика йода в анализируемой пробе, мкА;

$V_{ал}$ - объем аликвоты пробы, добавленной при анализе в электрохимическую ячейку, см^3;

I_2 - величина пика йода в пробе с добавкой, мкА;

При включенном параметре "Учет фона", при расчете концентраций из высот пиков йода в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика йода в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 7.

При определении концентрации иодат-ионов проводят измерения суммарной концентрации иодат- и иодид-ионов по п.8.3. За результат анализа пробы на суммарное содержание иодид-и иодат-ионов принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, выполненного по п.8.3, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости, относительное значение которого приведено в таблице 7 для иодат-ионов.

Таблица 7 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа), r, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа, $CR_{0,95(3)}$, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$, %
Иодат-ионы	От 0,0005 до 1,0 вкл.	36	43	52
Иодид-ионы	От 0,0001 до 1,0 вкл.	28	33	40
Общий йод	От 0,0007 до 2,2 вкл.	33	40	48

9.2.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 и X_2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (2)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных анализов $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r*,%) из таблицы 7:

$$r = 0,01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3. \quad (3)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (4)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (2).

9.2.3 В противном случае расчет по п.9.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один из результатов единичного анализа X_1 или X_2.

9.2.4 Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 - X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости *r*, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (X_{max}–X_{min}) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа $CR_{0,95(3)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа: ($CR_{0,95(3)}$,%) из таблицы 7:

$$CR_{0,95(3)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(3)},\%) \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (5)$$

где $\overline{X}_{(3)}$ - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/дм}^3. \quad (6)$$

При определении суммарной концентрации иодид- и иодат-ионов используют относительное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, приведенного в таблице 7 для иодат-ионов.

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0.95(3)}, \quad (7)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (6).

9.2.5 Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа ($X_{max(6)}$–$X_{min(6)}$) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа ($CR_{0,95(6)}$,%) из таблицы 7:

$$CR_{0,95(6)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (8)$$

где $\overline{X}_{(6)}$ - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/дм}^3. \quad (9)$$

При определении суммарной концентрации иодид- и иодат-ионов используют относительное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, приведенного в таблице 7 для иодат-ионов.

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$:

$$\left(X_{max(6)} - X_{min(6)}\right) \le CR_{0,95(6)}, \quad (10)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (9).

9.2.6 Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: $X_{(1)}$, $X_{(2)}$, $X_{(3)}$, $X_{(4)}$, $X_{(5)}$, $X_{(6)}$. Медиану (среднее арифметическое $X_{(3)}$ и $X_{(4)}$) рассчитывают по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2}, \text{ мг/дм}^3 \quad (11)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется проверить соблюдение процедуры проведения анализа и правильность работы электродов методом «введено-найдено».

9.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

9.3.1 Расхождение между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, не должно превышать предела воспроизводимости. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 8. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 8:

$$R = 0,01 \cdot (R,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое двух результатов анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных лабораториях.

При выполнении условия:

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R \quad (13)$$

приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Таблица 8 - Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
Иодат-ионы	От 0,0005 до 1,0 вкл.	47
Иодид-ионы	От 0,0001 до 1,0 вкл.	36
Общий йод	От 0,0007 до 2,2 вкл.	42

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа, согласно р.5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10 Оформление результатов измерений

10.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

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

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta=0,01\cdot \delta\ \ \overline{X}\ ,\ мг/дм^3, \qquad (14)$$

где $\pm\delta$ - относительное значение показателя точности *методики*. Значение δ приведено в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допускается представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л),\ мг/дм^3,\ P=0,95,\ при\ условии\ \Delta_л \le \Delta,$$

где $\pm\Delta_л$ - абсолютное значение показателя точности *результатов анализа* (характеристики погрешности результатов анализа), рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0,01\cdot \delta_л\cdot\ \overline{X}\ ,\ мг/дм^3, \qquad (15)$$

где $\pm\delta_л$ – относительное значение показателя точности *результатов анализа* (характеристики погрешности результатов анализа), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание – Показатель точности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории может быть установлен на основе выражения:

$$\delta_л = 0,84\cdot\delta,\ \% \qquad (16)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

10.3 При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

11 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории

11.1 Проведение контроля качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

1) оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

2) контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Процедуру контроля стабильности результатов анализа проводят в соответствии с «Руководством по качеству» лаборатории.

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа

11.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

11.2.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами кон-

трольных измерений. Оперативный контроль процедуры анализа проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, новые индикаторные электроды и т.д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с рассчитанным нормативом контроля К. Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает проведение следующих операций:

- получение результата контрольного измерения;

- расчет результата контрольной процедуры $К_К$;

- расчет норматива контроля К;

- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

11.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по одному из алгоритмов: с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

11.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

11.2.1.5 Допускается проводить оперативный контроль процедуры анализа вод только на валовое содержание йода.

11.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

11.2.2.1 В качестве ОК могут быть использованы стандартные образцы по ГОСТ 8.315-97.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от показателя точности результатов анализа.

11.2.2.2 Получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (2).

Если условие (4) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. Если выполняется условие (4), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (2). При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое двух результатов единичного анализа ОК (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (выполняется условие (4)).

11.2.2.3 Результат контрольной $К_К$ процедуры рассчитывают по формуле:

$$К_К = \overline{X} - С, \text{ мг/дм}^3, \quad (17)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации определяемой формы йода в ОК;

C – аттестованное значение концентрации определяемой формы йода в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \quad (18)$$

где $\pm\Delta_л$ – абсолютное значение показателя точности результата контрольного измерения, соответствующее аттестованному значению ОК.

Значение $\Delta_л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C, \text{ мг/дм}^3, \quad (19)$$

где $\pm\delta_л$ – относительное значение показателя точности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (20)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

11.2.3.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой иодид-ионов – при определении иодид-ионов; с известной добавкой иодат-ионов – при определении иодат-ионов. При определении валового содержания йода средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой иодид-ионов. Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в них находилась в одном из диапазонов, указанных в таблице 9.

Таблица 9 – Рекомендуемые концентрации определяемых форм йода в рабочих пробах и величина добавки при проведении оперативного контроля

Определяемый компонент	Концентрация определяемого компонента в рабочей пробе, мг/дм^3	Величина добавки, % от содержания определяемого компонента в пробе (используемой для внесения добавки)
Иодат-ионы	От 0,0008 до 0,35 вкл.	130-150
Иодид-ионы	От 0,0002 до 0,40 вкл.	90-120
Общий йод	От 0,0015 до 0,8 вкл.	90-120

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку $C_д$ иодат-ионов – при определении иодат-ионов; иодид-ионов – при определении иодид-ионов или общего йода. Величину добавки рекомендуется выбрать в соответствии с таблицей 9. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой.

11.2.3.2 В соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации определяемой формы йода в рабочей пробе - $\overline{X}_п$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой аттестованной смеси - $\overline{X}_{п+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (4), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (4).

11.2.3.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \text{ мг/дм}^3. \quad (21)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л\,Хп+д} + \Delta^2_{л\,Хп}}\ , \text{мг/дм}^3, \qquad (22)$$

где $\pm\Delta_{л\,Хп+д}$ – абсолютное значение показателя точности результата контрольного измерения, соответствующее содержанию определяемой формы йода в пробе с добавкой, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_{л\,Хп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_{л} \cdot \overline{X}_{п+д}, \text{ мг/дм}^3; \qquad (23)$$

$\pm\Delta_{л\,Хп}$ – абсолютное значение показателя точности результата контрольного измерения, соответствующее массовой концентрации определяемой формы йода в пробе, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_{л\,Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_{л} \cdot \overline{X}_{п}, \text{ мг/дм}^3; \qquad (24)$$

$\pm\delta_{л}$ – относительное значение показателя точности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.11.2.2.4).

11.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \qquad (25)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (25) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

gost.e-ecolog.ru