Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2005.01919)

Методика зарегистрирована в реестре методик количественного химического анализа, применяемых для целей государственного контроля в области природопользования и охраны окружающей среды, а также государственного экологического мониторинга (регистр.код. ПНД Ф 14.1:2:4.18 -95 (издание 2007 г.))

МУ 08-47/189

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДА ПРИРОДНАЯ, ПИТЬЕВАЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕНОЛА

(взамен МУ 08-47/020)

(с изменением №1)

Томск – 2005

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12 01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/189

Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/189 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДА ПРИРОДНАЯ, ПИТЬЕВАЯ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ.
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕНОЛА

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 компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{v}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Фенол	От 0,0004 до 0,005 включ.	15	20	40
	Св 0 005 до 0,05 включ.	11	14	28
	Св. 0,05 до 0,4 включ.	10	12	25

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Фенол	От 0,0004 до 0,005 включ.	$0,42 \cdot \overline{X}$	$0,56 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,005 до 0,05 включ.	$0,31 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,05 до 0,4 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,34 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 **31 октября 2005 г**

Метролог метрологической службы ТПУ

Н.П.Пикула

«31» октября 2005 г

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

Е.Н.Рузаев
« » 2005 г

«СОГЛАСОВАНО»
Зам директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

М.Ю.
« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов
« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко
« 31» октября 2005 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24 12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А. Власов
« » 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____ Слепченко Г.Б.
«31» октября 2005 г

МУ 08-47/189

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВОДА ПРИРОДНАЯ, ПИТЬЕВАЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕНОЛА

(взамен МУ 08-47/020)

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
« 31 » октября 2005 г.

Томск - 2005

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/189) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций фенола методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии при анализе проб вод питьевых, включая минеральные, природных, поверхностных вод, вод подземных водоисточников (централизованного и нецентрализованного водоснабжения), а также технологически чистых, очищенных сточных вод в диапазоне концентраций от 0,0004 до 0,40 мг/дм^3 включ.

При определении содержания фенола в анализируемых водах не требуется химической пробоподготовки. Объем пробы для анализа составляет 2 – 10 см^3.

При анализе проб природных и питьевых вод с содержанием фенола менее 0,004 мг/дм^3 проводят предварительное сорбционное концентрирование фенола

Если концентрация фенола в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается разбавление бидистиллированной водой или фоновым электролитом подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты

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

ГОСТ 12 1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007 -76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.009-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения

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

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

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

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь II сернокислая 5-водная. Технические условия

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

ГОСТ 4234-77 Реактивы Калий хлористый Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газоплазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261-77 Реактивы Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 18300-87 Реактивы. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 23519-93 Фенол синтетический технический. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

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

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

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений Методики выполнения измерений

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций фенола при анализе проб вод питьевых, включая минеральные, природных, поверхностных, вод подземных водоисточников (централизованного и нецентрализованного водоснабжения), а так же очищенных сточных вод методом адсорбционной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых 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,%
Фенол	От 0,0004 до 0,005 включ.	15	20	40
	Св. 0,005 до 0,05 включ.	11	14	28
	Св. 0,05 до 0,4 включ.	10	12	25

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

4.1 Измерение массовых концентраций фенола выполняют методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Методика выполнения измерений основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического измерения раствора подготовленной пробы. ИВ-измерение основано на проведении электродного процесса адсорбционного концентрирования фенола на поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода с последующим электрохимическим окислением и регистрацией аналитического сигнала при определенном потенциале, характерном для данного соединения.

Процесс электрорастворения фенола с поверхности электрода проводится в постояннотоковом режиме при линейно меняющемся в сторону положительных значений потенциале с дифференциальной регистрацией вольтамперных кривых (по 1-й производной). Регистрируемый максимальный анодный ток фенола линейно зависит от концентрации определяемого вещества. Потенциал пика на фоне раствора натрия фосфорнокислого (Na_2HPO_4) концентрации 0,2 моль/дм^3 находится в диапазоне от 0,55 В до 0,65 В. Массовая концентрация фенола в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей.

Массовая концентрация фенола в пробе определяется по методу добавок аттестованных смесей фенола.

Алгоритм проведения измерения массовых концентраций фенола в пробах воды методом вольтамперометрии приведен на рисунке 1.



Рисунок 1. Измерения при анализе проб воды

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 К работе на вольтамперометрическом анализаторе, нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Прибор в процессе эксплуатации должен быть надежно заземлен.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.009.

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

5.1.6. Фенол относится к веществам 2-го класса опасности Фенол и его растворы следует хранить в склянках из темного стекла с притертыми пробками в вытяжном шкафу.

5.2 Требования к квалификации операторов

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.

- температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление
- относительная влажность воздуха (65 ± 15) %;
- частота переменного тока
- напряжение питания в сети

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы природной и сточной воды отбирают согласно ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»

Пробы питьевой воды отбирают согласно ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

Пробы питьевых, природных и сточных вод отбирают согласно ГОСТ Р 51592 и Гост Р 51592 и ГОСТ Р 51593

Пробы воды объемом не менее 100 $см^3$ отбирают в стеклянные склянки с притертыми пробками, промытые раствором азотной кислоты (1:1), раствором любой щелочи концентрации 0,2 моль/$дм^3$ (например, едкого натра), бидистиллированной водой и анализируемой пробой. Склянки для отбора пробы должны быть заполнены доверху анализируемой водой для предотвращения окисления кислородом воздуха. К анализу пробы следует приступить не позднее, чем через 2 час со времени отбора пробы.

Если невозможно сразу проводить анализ, то для предотвращения биохимического окисления пробу анализируемой воды подкисляют фосфорной кислотой до значения pH 3 - 4, контролируя кислотность с помощью индикаторной бумаги, затем добавляют сульфат меди из расчета 0,1 г соли на 100 $см^3$ воды. Пробы хранят при температуре 3 - 4 °С не более 24 ч.

Также пробы воды для определения концентрации фенола консервируют, если содержание фенола не превышает 100 мг/$дм^3$, добавляют 0,4 г едкого натра на 100 $см^3$ пробы. К анализу следует приступить не позднее, чем через 24 час после отбора пробы.

Для каждого анализа отбирают по три параллельных пробы воды (одна резервная).

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

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

В состав 2х-электродной электрохимической ячейки аналитического вольтамперометрического комплекса СТА входят:

- индикаторный электрод - стеклоуглеродный (марки СУ-2500) диаметром 1,2...1,5 мм, длиной 8... 12 мм и сопротивлением не более 2 кОм;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором хлорида калия, с сопротивлением не более 3,0 кОм.

7.1.2 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

7.1.3 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

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

7.1.5 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР -64-0215 по ГОСТ 9736.

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ±25 °С;

или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с диапазоном рабочих температур от 50°С до 650 °С с погрешностью измерений ±15 °С (изготовитель
ООО "ИТМ", г.Томск).

7.1.6 Щипцы тигельные [2].

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.9 Дозаторы типа ДП-1-50, или ДП-1-200, или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл [3] .

7.1.10 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150.

7.1 11 Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М [4] или другой подобного типа установки для концентрирования фенола.

7.1.12 Патрон сорбционный многоразового использования производства фирмы "ЮМХ", заполненный сорбентом стиросорб (31 МЭГ), диаметром 10...12 мм, длиной 20...25 мм и содержанием стиросорба (0,15 ± 0,01) г.

7.1 13 Шланги эластичные силиконовые для пропускания пробы и элюента через сорбционный патрон.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,00: 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770 колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

7.2.3 Бутыли из стекла с притертыми или винтовыми пробками с номинальной вместимостью от 100,0 до 500,0 $см^3$ для хранения растворов, отбора и хранения проб воды.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Пробирки для центрифугирования объемом (12-15) $см^3$ по ГОСТ 25336

7.3 Реактивы и материалы

7.3 1 Стандартные образцы состава водного или спиртового растворов фенола с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация фенола в стандартном образце должна быть не менее 1,0 мг/$см^3$, например, ГСО 6480-92 и др

7 3.2 Фенол по ГОСТ 23519

7.3.3 Натрий гидроокись по ГОСТ 4328.

7.3.4 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

7.3.5 Калий хлористый по ГОСТ 4234 или ТУ 6-09-3678.

7.3.6. Кислота фосфорная по ГОСТ 6552.

7.3.7 Медь сернокислая пяти-водная по ГОСТ 4165.

7.3.8 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.8 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461 хч.

7.3.9 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос.ч или по ГОСТ 3118 хч.

7.3.10 Вода бидистиллированная [6] или дистиллировачная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.11 Натрий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 11773.

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

7.3.13 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

7.3.14 Фильтры беззольные "синяя лента" или "зеленая лента" по ТУ 6-09-1678.

7.3.15 Фетр по ГОСТ 288.

7.3.16 Натрий двууглекислый (пищевая сода) по ГОСТ 2156.

7.3.17 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч. реактивы по 7.3.2 применяются при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического комплекса СТА, компьютера, а также нагревательных приборов производят в соответствии с руководством пользователя, инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

8.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

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

Сменные кварцевые стаканчики хранить в сухом виде под стеклянным колпаком.

8 2.2 Проверку на чистоту пробирок для центрифугирования проводят следующим образом. После многократного споласкивания их бидистиллированной водой и фоновым электролитом, в пробирку помещают 10 $см^3$ фонового электролита, который подвергается центрифугированию и далее переносят в кварцевый стаканчик, ранее проверенный на чистоту, и анализируют на наличие фенола.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю при максимальном времени накопления, используемом при измерении.

8.3 Приготовление и хранение индикаторного электрода, электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного стеклоуглеродного электрода

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

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

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

После проведения серии анализов (особенно проб сточных вод) чувствительность индикаторных СУЭ может уменьшаться. В этих случаях их выдерживают в течение 3 – 5 мин в стаканчиках с 10 – 20 %-ным водным раствором этилового спирта (1 – 2 $см^3$ этилового спирта и 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды) при перемешивании. Для этого стаканчик устанавливают в датчик, индикаторный электрод устанавливают в гнездо «РЭ» и включают ток азота нажатием кнопки «ГАЗ». Электроды сравнения при этом в ячейку не устанавливают. Затем проводят проверку работы индикаторных электродов

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлорида калия, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 ч для установления

равновесного значения потенциала. Хранят электрод в стаканчике с насыщенным раствором хлорида калия. Заполняют электрод по мере надобности (примерно 1 раз в месяц).

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основной раствор (ОР), содержащий 100,0 мг/дм^3 фенола готовят одним из следующих способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями фенола 1,0 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава фенола и доводят объем до метки этиловым спиртом.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО ионов металлов.

б) Приготовление из сухого реактива по ГОСТ 4212

на аналитических весах берут навеску 0,0100 г фенола, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют навеску фенола в этиловом спирте и доводят объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

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

Основной раствор устойчив в течение 3 - 4 месяцев.

8.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 10,0, 1,0 и 0,1 мг/дм^3 фенола готовят соответствующим разбавлением основного раствора этиловым спиртом в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей фенола

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 фенола
100,0	5,0	50,0	10,0	АС-1
100,0	0,5	50,0	1,0	АС-2
10,0	5,0	50,0	1,0	АС-2
1,0	5,0	50,0	0,1	АС-3
10,0	0,5	50,0	0,1	АС-3

АС-1 хранят в течение 2-3 недель; АС-2 и АС-3 готовят ежедневно.

Аттестованные смеси хранят в емкостях с притертыми пробками, в защищенном от солнечного света месте.

8.4.3 Фоновый электролит – раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4) концентрации 0,2 моль/дм^3

Навеску массой 2,840 г натрия фосфорнокислого двузамещенного, взвешенную с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.4 Раствор гидроксида натрия концентрации 0,2 моль/дм^3

Навеску массой (4,00 ± 0,01) г гидроксида натрия, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500,0 см^3, растворяют навеску в бидистиллированной воде, избегая при этом сильного разогрева смеси, и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

8.4.5 Раствор гидроксида натрия концентрации 0,05 моль/дм^3 (элюент)

Раствор гидроксида натрия концентрации 0,05 моль/дм^3 (элюент) готовят разбавлением раствора гидроксида натрия концентрации 0,2 моль/дм^3. Для этого 25 см^3 раствора гидроксида натрия концентрации 0,2 моль/дм^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой; раствор тщательно перемешивают.

Растворы щелочей хранят в емкостях, закрытых притертыми полиэтиленовыми или тефлоновыми пробками. Раствор гидроксида натрия концентрации 0,05 моль/дм^3 хранят в стеклянной посуде не более 5 дней.

8.5 Подготовка пробы воды

При определении содержания фенола в пробах анализируемых вод не требуется химической пробоподготовки и перегонки с водяным паром.

8.5.1 Подготовка пробы воды с использованием предварительного центрифугирования

Содержащиеся в пробах анализируемой воды минеральные соли, реагируя с фосфатным фоновым электролитом, могут вызывать образование коллоидного осадка, который, в случае его попадания в электролитическую ячейку, вызывает блокировку рабочей поверхности электрода. При этом анодные пики фенола на вольтамперных кривых уменьшатся в высоте или могут исчезнуть.

Для предотвращения данного явления анализируемые пробы воды с фоновым электролитом подвергают ***предварительному центрифугированию***. Для этого, в колбу с номинальной вместимостью 50,0 см^3 вносят навеску натрия фосфорнокислого двузамещенного массой 1,42 г, тща-

тельно растворяют навеску соли в анализируемой воде и доводят объем до метки этой же анализируемой водой. Колбу с приготовленным раствором воды в полученном фоновом электролите выдерживают в течение 5 – 10 мин. Затем 12 - 15 $см^3$ этого приготовленного раствора помещают в центрифужную пробирку, ранее проверенную на чистоту и центрифугируют при скорости вращения 6000 - 8000 об/мин в течение 5 - 10 мин. Для анализа используют центрифугат пробы воды.

8.5.2 Подготовка пробы воды с использованием предварительного сорбционного концентрирования фенола из проб природных и питьевых вод

Для анализа проб природных, питьевых вод на содержание фенола в диапазоне концентраций от 0,0004 до 0,004 мг/$дм^3$ проводят ***предварительное сорбционное концентрирование*** фенола с использованием сорбента стиросорб (сорбционного патрона) с последующей десорбцией раствором натрия гидроокиси и инверсионно-вольтамперометрическим определением фенола.

8.5.2.1 Подготовка к работе сорбционного патрона и проверка чистоты сорбента

Сорбционный патрон представляет собой полый цилиндр внутренним диаметром 9 – 10 мм и длиной 20 – 25 мм, выполненный из стеклопластика. С обеих сторон патрон герметично закрыт тефлоновыми заглушками, снабженными патрубками, внутренним диаметром 2 – 3 мм и длиной 7 – 8 мм. Внутренний объем патрона составляет (3,0 ± 0,3) $см^3$. Внутри патрона находится сорбента 31МЭГ-стиросорб массой (0,15 ± 0,01) г. При этом объем внутреннего пространства патрона, свободного от сорбента составляет 1 $см^3$. Это свободное пространство оставляется для увеличения объема стиросорба при набухание его в воде.

Поскольку стиросорб не смачивается водой, его обрабатывают органическим растворителем, смешивающимся с водой (этиловым спиртом). Для этого сорбционный патрон помещают в стакан с этиловым спиртом и выдерживают в течение 15 – 20 мин.

Сорбент промывают 40 – 50 $см^3$ бидистиллированной воды и далее поддерживают в набухшем состоянии, избегая его высыхания После окончания работы сорбционный патрон хранят в стаканчике с дистиллированной водой.

Перед проведением концентрирования проводят контроль чистоты стиросорба от примесей фенола. Для этого через патрон пропускают 10 $см^3$ раствора гидроокиси натрия концентрации 0,05 моль/$дм^3$ (элюента) со скоростью 2 - 3 $см^3$/мин. Далее, этот раствор собирают в стаканчик, предварительно проверенный на чистоту, в который внесено (0,28 ± 0,05) г Na_2HPO_4, нейтрализуют соляной кислотой до значения pH 8,5 - 9,5 (кон-

троль по индикаторной бумаге). Стаканчик помещают в анализатор и анализируют на содержание фенола.

В случае отсутствия в элюате примесей фенола патрон считают готовым для проведения концентрирования. В противном случае промывают сорбент еще одной порцией раствора 0,05 моль/дм^3 гидроокиси натрия и повторяют анализ промывного раствора на выходе из патрона.

8.5.2.2 Сорбционное концентрирование фенола из разбавленных водных растворов с концентрацией фенола 0,0004 - 0,004 мг/дм^3 (природные, питьевые воды)

Пробу анализируемой воды объемом 250 – 500 см^3 подкисляют соляной кислотой до величины pH 2 - 3 (если для анализа используют консервированные пробы воды с pH 2-3, то подкисление соляной кислотой не требуется).

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

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

Десорбцию фенола из патрона проводят элюентом (0,05 моль/дм^3 раствор гидроокиси натрия) объемом 10 см^3, пропуская его через патрон со скоростью 2 – 3 см^3/мин. Элюат собирают в стаканчик, предварительно проверенный на чистоту, в который внесено (0,28 ± 0,05) г натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4).

Полученный элюат нейтрализуют соляной кислотой до pH 8,5 - 9,5. Величину pH контролируют с помощью индикаторной бумаги. Необходимо учитывать, что при анализе недостаточно нейтрализованного элюата (значение pH более 10) вольтамперные кривые имеют большой наклон, вследствие чего пик фенола на них становится малозаметным.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Общие рекомендации

При анализе нейтрализованного (до pH 8,5 - 9,5) элюата необходимо учитывать, что потенциал анодного пика фенола в нем смещается на 0,05 – 0,07 В в сторону его уменьшения относительно потенциала анодного пика фенола в фоновом электролите (0,2 моль/дм^3 раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4)). Например, если потенциал пика фенола в фоновом электролите составляет 0,57 В, то в нейтрализованном растворе он станет равен 0,50 – 0,52 В.

В случае появления на вольтамперной кривой пробы пиков посторонних примесей, расположенных вблизи пика фенола и затрудняющих измерение его высоты, повторяют регистрацию вольтамперной кривой пробы, уменьшив при этом скорость линейной развертки потенциала до 5 – 10 мВ/с.

***9.2 Выполнение измерений при определении массовых концентраций фенола в пробах вод на вольтамперометрическом комплексе СТА** (с программным обеспечением DOS)*

Проведение измерений при определении массовых концентраций фенола в пробах вод на вольтамперометрическом анализаторе СТА с программным обеспечением *Windos* приведено в ***приложении Б.***

9.2.1 Проведение измерений при определении массовой концентрации фенола в анализируемой пробе воды

Для определения массовой концентрации фенола методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии выбирают следующие условия:

- индикаторный электрод – стеклоуглеродный (марки СУ-2500) диаметром 1,2 - 1,5 мм, длиной 8 -12 мм и сопротивлением не более 2 кОм;
- электрод сравнения – хлорсеребряный в насыщенном растворе хлористого калия.

Примечание: Рекомендуется использовать отдельный комплект электродов для определения фенола.

Подготовка и включение анализатора вольтамперометрического проводится в соответствии с «Руководством пользователя» на прибор.

9.2.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 $см^3$ наливают по 9 – 10 $см^3$ раствора фонового электролита.

Опускают в раствор индикаторные электроды (приготовленные по 8.3.1), электроды сравнения, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

Трасса Ph

Ячейки	1 - Вкл	2 – Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потен-циал	УФО	Газ	Меш.	Накопительная
1. Подготовка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Выкл.	Шаг - 4 Амплитуда – 0 Задержка 10 Задержка 2 –5 Заполнение – 0 Потенциал - 0,0 Iрез = 11 – 12 График разв.
2. Обработка раствора	0	0,000	Выкл.	Вкл.	Выкл.	
3. Обработка электрода	0 с Цикл мс 1: 0,000 200 2: 0,000		Выкл.	Вкл.	Выкл.	
4. Очистка электрода	0 с	+0,900	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
5. Накопление	20 с	+0,20	Выкл.	Вкл.	Вкл	
6. Успокоение	5 с	+0,20	Отключено			
7. Развертка	Скорость 15 мВ/с	+0,900	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - 1· 10^{-10} **Производная – Вкл.** Циклическая- Выкл. Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл. Фильтр – 40			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.			
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Ph Потенциал +0,600 Зона [+/- мВ] 100						

Из команды «ВЫБОР» загружают «ФОН».

9.2.3 Проверка работы рабочего электрода по контрольной пробе фенола

В чистый кварцевый стаканчик наливают 10,0 см^3 раствора фонового электролита. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН». Запускают команду «ПУСК» и снимают 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

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

Вносят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,01 см^3 аттестованного раствора фенола концентрации 1,0 мг/дм^3. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием фенола 0,001 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3

Запускают команду «ПРОБА» (устанавливают курсор на «ПУСК/СТОП», щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку

(«УСРЕДНЕНИЕ») (см. «Руководство пользователя») и переходят в команду «ДОБАВКА».

Вносят в стаканчик с пробой еще одну добавку фенола объемом 0,01 $см^3$ концентрации 1,0 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

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

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Ph	0,01	1,0

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

Если расхождение между результатами в ячейках составляет менее 30%, стеклоуглеродный электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

9.2.4 Измерения при анализе пробы на содержание фенола

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

Пробы, подготовленные для измерения по 8.5 настоящей методики помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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.

После измерения по пробе сигнала фенола выходят из меню ДЕЙСТВИЙ по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

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

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Ph	0,01	1,0

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

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

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание фенола завершен. Окончательный результат смотрят в «Содержание» и заносят в «АРХИВ».

Таблица 3 – Рекомендуемые добавки аттестованных смесей и чувствительности прибора при регистрации вольтамперограммы фенола при анализе вод

Диапазон определяемых концентраций фенола, $мг/дм^3$	Концентрация аттестованной смеси, $мг/дм^3$	Рекомендуемый объем добавок, $см^3$	Чувствительность, А/мм
0,0004 ...0,004	0,1	0,05...0,10	4.10^{-10}
0,004....0,02	0,1...1,0	0,10	4.10^{-10}...8.10^{-9}
0,02....0,2	1,0	0,05...0,10	8.10^{-10}...2.10^{-9}
0,2. ..0,4	1,0...10,0	0,05...0,10	2.10^{-9}...8.10^{-9}

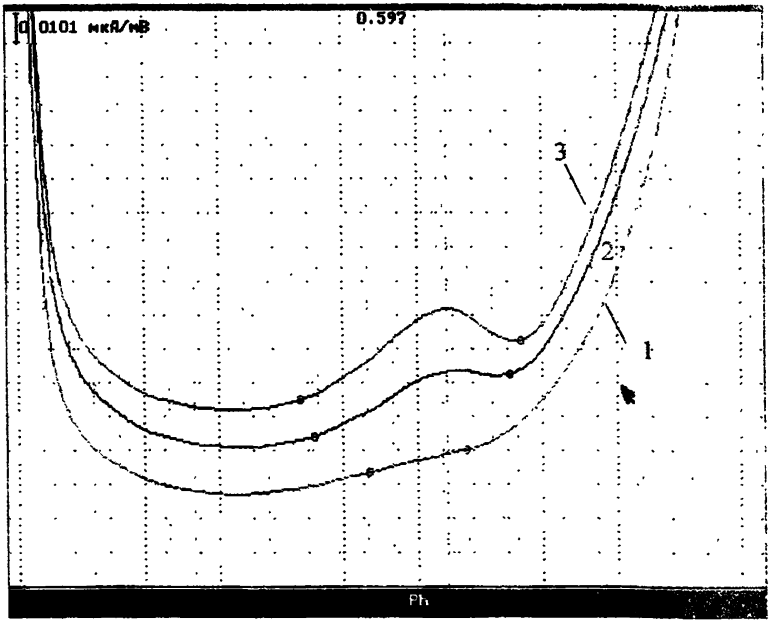


Рисунок 2. Вольтамперограммы фенола в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой (3)

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

10.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

10.1.1 Для определения фенола Комплекс рассчитывает среднее значение в пробе и в пробе с добавкой (см Руководство пользователя «Команда ПРОБА» и «Команда ДОБАВКА»).

Программа ведет расчет концентраций по средним значениям результатов обработки полученных на настоящий момент кривых. После усреднения расчет производится только по средним кривым ФОНа, ПРОБЫ и ДОБАВКИ.

Массовую концентрацию фенола в пробе вычисляют по формуле.

$$X_{\text{пробы}} = \frac{I_{\text{пробы}} \cdot C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{минерализата}}}{\left(I_{\text{пробы с добавкой}} - I_{\text{пробы}}\right) \cdot V_{\text{аликвоты}} \cdot V_{\text{пробы}}}, \text{ [мг/дм}^3\text{]}, \qquad (1)$$

где $I_{пробы}$ - высота пика фенола на кривой пробы [А]:

$C_{добавки}$ - концентрация АС фенола [мг/дм^3];

$V_{добавки}$ - объём добавки [см^3];

$V_{минерализата}$ - объём минерализата [см^3];

$\overline{X}$ - высота пика фенола на ВА-кривой пробы с добавкой АС фенола [А];

$V_{аликвоты}$ - объём аликвоты [см^3];

$V_{пробы}$ - объем пробы [дм^3].

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 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 4.

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Критический диапазон (для четырех параллельных определений), *r**
Фенол	От 0,0004 до 0,005 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{X}$	$0{,}54 \cdot \overline{X}$
	Св 0,005 до 0,05 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,05 до 0,4 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (2)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (3)$$

При выполнении условия (2) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе

10.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше критического диапазона r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критического диапазона (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

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 [8] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.3 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 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 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.

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

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

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

где: X – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_л$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории;

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

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \quad (5)$$

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

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

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta \quad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 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).

12.2 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 [8] или по приложению А настоящего документа на методику

12.3 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.

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

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725–6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725–6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

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 5.

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

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Фенол	От 0,0004 до 0,005 включ.	$0{,}56 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,005 до 0,05 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,05 до 0,4 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

– образцы для контроля (АС по МИ 2334–2002 [9]):

– рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

– рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает.

– реализацию контрольной процедуры;

– расчет результата контрольной процедуры;

– расчет норматива контроля;

– сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;

– принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

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

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при $n = 2$, значение которого приведено в таблице 4.

Проверяют условие $r_K \le r$. (А.2)

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

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

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

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответ-

ствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/дм^3.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 5,

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

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

$$R_{лк} \le R_{л} \qquad (А.5)$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

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

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле

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

$\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4.

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента 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 компонента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

При установлении $\Delta_{л}$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд\,. \qquad \text{(А.8)}$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

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

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_{л} = 0{,}84 \cdot \Delta\,. \qquad \text{(А.10)}$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К\,. \qquad \text{(А.11)}$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

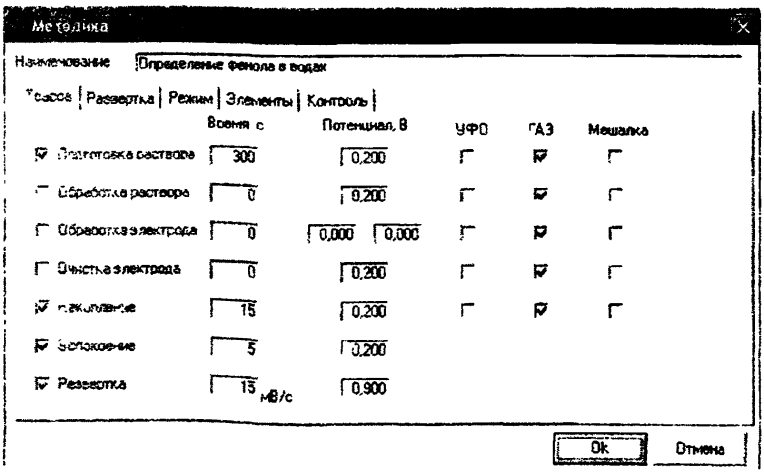
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

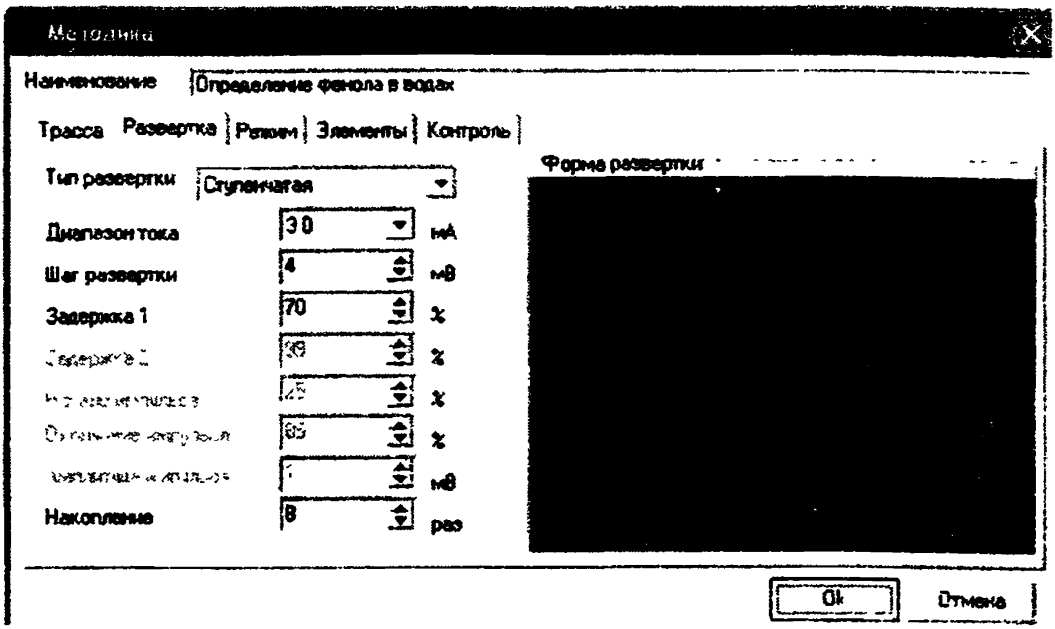
выполнение измерений массовой концентрации фенол в растворе подготовленной пробы воды с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

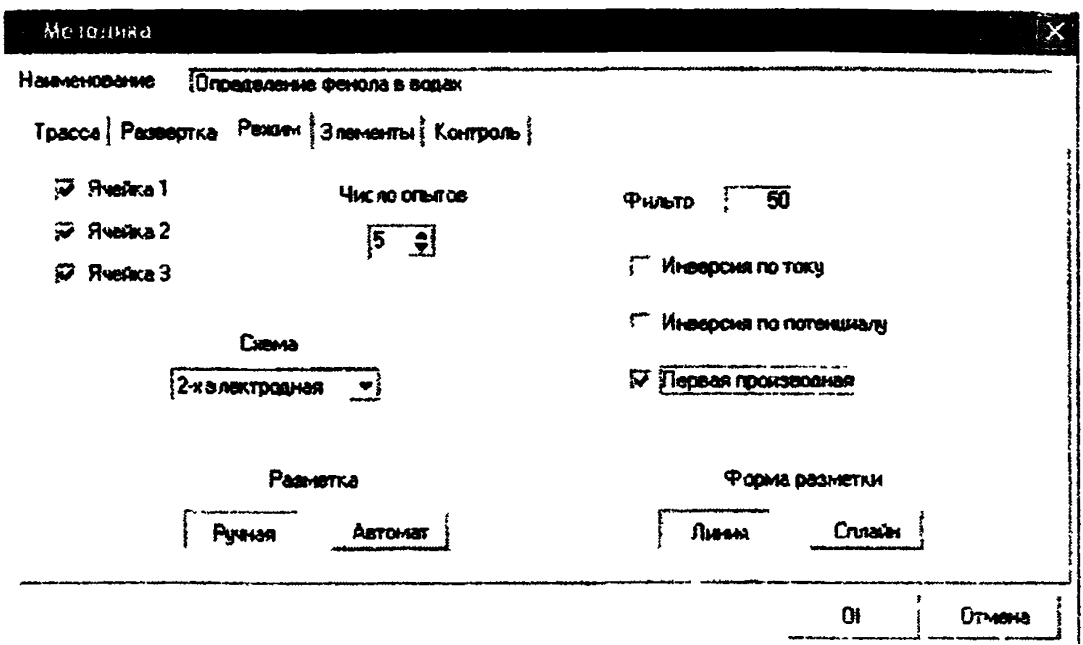
Б.1 Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

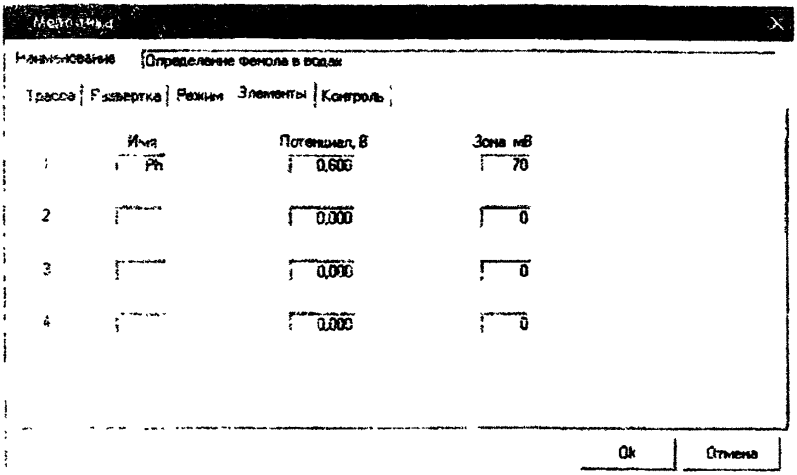
Б.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел 3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.




Наименование
Определение фенола в водах
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Тип развертки
Ступенчатая
Диапазон тока
30
мА
Шаг развертки
4
мВ
Задержка 1
70
%
Накопление
8
раз
Форма развертки
Ok
Отмена


Наименование
Определение фенола в водах
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Ячейка 1
Ячейка 2
Ячейка 3
Число опытов
5
Фильтр
50
Инверсия по току
Инверсия по потенциалу
Первая производная
Схема
2-х электродная
Разметка
Ручная
Автомат
Форма разметки
Линия
Сплайн
Ok
Отмена



Сохраняют методику: или в команде главного меню **«Сохранить методику»** или панели управления (например **«Определение фенола в воде»**)

Измерение фона. В чистые стаканчики наливают по 10 $см^3$ раствора фонового электролита, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду « **ФОН»** (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «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 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,001 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,001 мкА).

Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»)

В стаканчик с раствором фонового электролита вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС–2 фенол концентрации 1,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,001 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

Запускают команду «П **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 4.7 «Запуск анализа добавки»)

Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС фенол.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС фенол объемом 0,01 $см^3$ АС–2 фенол концентрации 1,0 $мг/дм^3$. Запускают команду «1 **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой».** Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично А.2.5.2.

Измерение пробы с второй добавкой. Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС фенола. Запускают команду «2 **Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками».** Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

Результаты измерения сигналов. В окне «Результаты измерения сигналов» отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм.

Расчет массовой концентрации фенол в контрольной пробе.

Заполняют таблицу **«Количество»**

Для перехода в таблицу **«Концентрация»** в главном окне на панели управления нажимают кнопку – **Окно просмотра результат анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»).

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, электроды считают пригодными к работе. *После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.*

Б.3 Выполнение измерений при анализе пробы на содержание фенол

Одновременно рекомендуется проводить измерения двух параллельных и одной холостой 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 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС-2 фенол в таких объемах, 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.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят такую же вторую добавку АС фенол концентрации 1,0 мг/дм^3, запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

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

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.

Создание 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 6 «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word по существующему шаблону отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.2). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.1).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

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

[2] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия

[3] ТУ 64-1-3329-81. Дозатор пипеточный. Технические условия

[4] Насос перистальтический типа НПМ-1, НП-2М. Технические условия

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

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

[7] ТУ 2642-008-11764404-99 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия.

[8] МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

[10] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные. Технические условия

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Акеневв Ю.А. – н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. – к.х.н., с.н.с., зав. лаб.НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

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

Щукина Т.И. – н.с. НИЛ микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ».

Подписано к печати 22.06.07 Бумага офсетная.
Печать RISO. Формат 60x84/16. Тираж 50 экз. Заказ № 78-0607
Центр ризографии и копирования. ЧП Тисленко О.В.
Св-во №14.263 от 21.01.2002 г., пр. Ленина, 41, оф. № 7а.

gost.e-ecolog.ru