

**МВИ ФР.1.31.2002.00590**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА И СЕЛЕНА  
В ВОДЕ ПИТЬЕВОЙ, СТОЛОВОЙ, ЛЕЧЕБНО-СТОЛОВОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

**1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации серебра и селена в воде питьевой, столовой, лечебно-столовой и минеральной.

Диапазоны и погрешности измерения массовой концентрации серебра и селена приведены в таблице 1.

**2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 1.12-88	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.019-79	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 5828-86	Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973-77	Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
ГОСТ 3760-77	Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773-78	Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147-74	Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165-78	Медь (II) серноокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4174-77	Цинк серноокислый 7-водный. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4217-77	Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4234-77	Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4328-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4456-75	Кадмий серноокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4520-78	Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 5841-74	Гидразин серноокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 10652-73	Соль динатриевая этилендиамин-N <sub>1</sub> ,N, N' N' <sub>1</sub> -тетрауксусной кислоты 2- водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929-76	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 13273-88	Воды минеральные питьевые, лечебные и лечебно-столовые. Технические условия
ГОСТ 14261-77	Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрощкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия
ГОСТ 19908-80	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 23268-91	Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно столовые и

	природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб.
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25363-80	Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 27065-86	Качество вод. Термины и определения
ГОСТ 27384-87	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 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75)	Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 51232-98	Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества
ГОСТ Р 51592-2000	Вода. Общие требования к отбору проб
ГОСТ Р 51593-2000	Вода. Отбор проб
СанПиН 2.1.4.1074-01	Питьевая вода Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, ГОСТ 27065, СанПиН 2.1.4.1074-01.

### 4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора от массовой концентрации определяемого в пробе элемента от и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризирующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме индикаторного электрода

и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента (вещества). Высота пика элемента (вещества), регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента (вещества) в растворе.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

-электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее по тексту измерительного) электрода;

-электрохимическое накопление элементов на измерительном электроде;

-электрорастворение накопленных элементов при развертке потенциала при заданных режимах.

Измерение массовой концентрации элементов в растворах проб определяют «методом стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой. Метод стандартных добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений серии следующих растворов: 1) фонового электролита (фон); 2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят добавки растворов измеряемого иона, с известной концентрацией (рабочих растворов). Результат измерений рассчитывают сравнением величин аналитических сигналов полученных вольтамперограмм.

## 5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации серебра и селена в воде питьевой, столовой, лечебно-столовой и минеральной с характеристиками погрешности измерений по таблице 1, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 27384.

Таблица 1 Диапазоны и границы погрешности результатов измерений

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>	Границы относительной погрешности, $\pm\delta, \%$ (P=0,95)
Серебро	0,0005÷0,001	35
	Св. 0,001	30
Селен	0,0005÷0,001	25
	Св. 0,001	21

## 6. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344 с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный электрод; вспомогательный электрод и электрод

сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм<sup>3</sup>  $5 \cdot 10^{-5}$ ;

предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, % - не более 4.

6.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов серебра с аттестованным значением массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup> и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов серебра 7784.

Допускается применение других ГСО раствора ионов серебра (AgNO<sub>3</sub>) с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

6.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности по ГОСТ 24104

6.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

6.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0

6.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см<sup>3</sup>; 50 см<sup>3</sup>; 100 см<sup>3</sup>; 500 см<sup>3</sup>; 1000 см<sup>3</sup>; цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup>; 25 см<sup>3</sup>; 50 см<sup>3</sup>; пробирки мерные вместимостью 10 см<sup>3</sup>; 15 см<sup>3</sup>; 20 см<sup>3</sup>

6.7 Одноканальные пипетки переменного объема 0,5-100 мкл и 200-1000 мкл или аналогичные пипетки с погрешностью дозирования не более 2% по ГОСТ Р 50444

6.8 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры (40 - 150)<sup>0</sup>С

6.9 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165

6.10 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

6.11 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336

6.12 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см<sup>3</sup> фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

6.13 Колбы конические КН -1-259-29/32 ТС по ГОСТ 25336

6.14 Воронки фильтрующие ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-312 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336

6.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

6.16 Эксикатор по ГОСТ 25336

6.17 Штатив химический лабораторный

6.18 Калий хлористый по ГОСТ 4234

6.19 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 (d =1,42 г/см<sup>3</sup>)

6.20 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

6.21 Кислота серная по ГОСТ 4204

6.22 Кислота соляная по ГОСТ 14261 ( $d = 1,185 \text{ г/см}^3$ )

6.23 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929

#### **6.24 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217**

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

### **7. ПОДГОТОВКА ИЗМЕРЕНИЯМ**

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы:  
подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора, подготовку проб.

#### **7.1 Подготовка посуды**

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз - дистиллированной водой ГОСТ 6709, а затем трижды - бидистиллированной водой.

При выполнении измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка, висмута и таллия непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

#### **7.2 Приготовление растворов**

**7.2.1 Приготовление раствора фонового электролита - 0,1М раствора азотнокислого калия.**

10,1 г азотнокислого калия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000см<sup>3</sup>, растворяют в бидистиллированной воде, доводят раствор до метки бидистиллированной и перемешивают.

**7.2.2 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия.**

Для заполнения электрода сравнения готовят 100 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого в бидистиллированной воде.

**7.2.3 Приготовление рабочего раствора ионов серебра с массовой концентрацией 10,0 мг/дм<sup>3</sup>.**

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

**7.2.4 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов по 9.2.2.1-9.2.2.5 - 6 месяцев.**

#### **7.3 Подготовка анализатора к измерениям**

**7.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным углеситаловым электродом АКУ-1, электродом сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы и вспомогательным**

электродом-стеклоуглеродным тиглем) подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, проверяют работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия, а чистоту электрохимической ячейки по растворам измеряемых элементов.

**Категорически запрещается включать электрохимическую ячейку и выполнять измерения при отсутствии или неисправности электрода сравнения!**

### 7.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверку ячейки на чистоту выполняют путем регистрации вольтамперограмм раствора фоновых электролитов (вольтамперограммы 1) и того же раствора с добавкой рабочего раствора определяемого элемента (вольтамперограммы 2). Регистрацию вольтамперограмм (1) и (2) обязательно выполняют при одних и тех же значениях параметров измерений.

В стеклоуглеродный тигель пипеткой помещают 20 см<sup>3</sup> раствора фоновых электролитов и последовательно регистрируют вольтамперограммы (1) фоновых электролитов.

Затем в стеклоуглеродный тигель добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 20 мкл рабочего раствора серебра с массовой концентрацией 10,0 мг/дм<sup>3</sup> и регистрируют вольтамперограммы (2) растворов с добавкой.

Идентифицируют положение аналитических пиков серебра на вольтамперограммах (2) в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 2. Отсутствие на вольтамперограммах (1) пиков определяемого элемента свидетельствует о чистоте ячейки.

**Операция является обязательной**

7.3.3 Операции регистрации вольтамперограмм выполняют при параметрах измерений, ориентировочные значения которых приведены в таблицах «Параметры измерений» настоящей МВИ в последовательности, указанной в руководстве по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

При регистрации вольтамперограмм параметры измерений, помеченные в таблицах значком «\*»: значение диапазона тока, время очистки и время накопления могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, т.к. они являются функцией концентрации элемента в пробе.

Например: при низких значениях массовой концентрации определяемых элементов возможно увеличение времени накопления (с последующим соответствующим увеличением времени электрохимической очистки измерительного электрода).

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Для анализаторов АКВ-07МК и модели АКВ-07 в комплектации с компьютером параметры устанавливаются автоматически при выборе соответствующего пункта меню

программного обеспечения. Все вольтамперограммы и условия и параметры измерений выводятся на дисплей компьютера и записываются в системе сбора и обработки данных. Идентифицируют положение аналитических пиков определяемого элемента по ориентировочным значениям, приведенным в таблице. Расчет массовой концентрации элемента в измеряемых растворах и пробах выполняет программа сбора и обработки данных.

Примечание. Для моделей анализаторов вольтамперометрических АКВ-07 в комплектации с самописцем соблюдают последовательность операций, приведенную в руководстве по эксплуатации. Параметры измерений устанавливают в соответствии с таблицами соответствующего раздела настоящей МВИ.

#### 7.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора выполняют по рабочим растворам кадмия с массовой концентрацией 0,010 (А) и 0,020 (Б) мг/дм<sup>3</sup>.

б). Вольтамперограммы серии растворов (фоновый электролит и рабочих растворов кадмия) регистрируют, выполняя операции в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

в). Относительная погрешность измеренного значения массовой концентрации раствора (А) не должна превышать 15%.

## 8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

### 8.1 Отбор проб.

Отбор проб воды питьевой по ГОСТ Р 51232\*, ГОСТ Р 51233\*, ГОСТ 2874, ГОСТ 24481, воды минеральной питьевой, лечебной и лечебно-столовой по ГОСТ 13273-88.

\* для Российской Федерации

При отборе проб составляют акт по установленной форме.

### 8.2 Подготовка проб к анализу

8.2.1 Пробу воды объемом 20-50,0 см<sup>3</sup> пипеткой переносят фарфоровую чашку, добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают до «влажных солей». Если остаток «влажных солей» окрашен в темносерый цвет, кислотную обработку повторяют.

8.2.2 Остаток в чашке растворяют в растворе фонового электролита по 7.2.1 и количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Содержимое пробирки доводят до метки и перемешивают. К измерениям готовят по две параллельных пробы.

В случае, если содержание какого-либо элемента в пробе, подготовленной для анализа находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, минерализованную пробу разбавляют до требуемого уровня концентрации.



В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема пробы.

Примечание. Допускается выполнение измерений в пробах, не содержащих взвешенных частиц без предварительной концентрации. В мерную пробирку пипеткой вносят 5 см<sup>3</sup> пробы и доводят раствором фоновое электролита до конечного объема 20 см<sup>3</sup>.

8.2.3 Раствор “холостой” пробы готовят к выполнению измерений аналогично пробам воды, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

### 8.3 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	- 20...35
Атмосферное давление, кПа	- 84-106,7 (760 ± 30 мм рт.ст.)
Относительная влажность воздуха, %	- 65 ± 15
Частота питающей сети, Гц	- 50 ± 0,5
Напряжение питания в сети, В	- 220 ± 22

### 8.4 Регистрация вольтамперограмм

8.4.1 Измерение массовой концентрации элементов выполняют «методом стандартных добавок». Добавками являются рабочие растворы с известной массовой концентрацией определяемого элемента.

При параметрах, указанных в таблице 2 для каждой пробы последовательно регистрируют вольтамперограммы следующих растворов (серии): фоновое электролита, пробы и той же пробы с добавками рабочего раствора.

Массовую концентрацию и объемы рабочих растворов (добавки) определяемого элемента устанавливают экспериментально для каждой пробы, таким образом, чтобы после введения добавки высота аналитического пика определяемого элемента на вольтамперограммах увеличивалась в 1,5 - 3 раза. При необходимости можно вводить по несколько добавок каждого элемента, однако суммарный объем добавок не должен превышать 10% объема измеряемой пробы.

Примечание. Объемы, концентрация рабочих растворов, количество добавок регистрируются в программе анализаторов с компьютером; для анализаторов в комплектации с самописцем - в рабочем журнале.

**В процессе работы обязательно выполняют периодическую проверку электрохимической ячейки на чистоту по 7.3.2. В случае загрязнения ячейки выполняют очистку по 8.5.**

8.4.2 Регистрация вольтамперограмм раствора фоновое электролита.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20см<sup>3</sup> раствора фонового электролита, закрепляют на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы по 7.3.3. при параметрах измерений, указанных в таблице 2

#### 8.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20см<sup>3</sup> раствора пробы, подготовленной к измерениям и регистрируют вольтамперограмму по 8.4.2 при тех же значениях параметров. Значения параметров измерений, помеченные в таблице значком «\*» при регистрации вольтамперограмм, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

В случае, если содержание серебра в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу для регистрации вольтамперограмм соответствующего элемента разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема пробы.

Таблица 2 - Параметры измерений массовой концентрации ионов серебра.

Наименование иона	<b>Ag</b>
Тип измерительного электрода	углеситаловый
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 0,6
*Время очистки,с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	-0,3
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,0
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,3 ±0,05
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК-100х1 ÷1000х4; АКВ-07-100х4; 10х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	
<b>Регистрацию вольтамперограмм растворов всей серии выполняют при температуре раствора в стеклоуглеродном тигле не ниже 22-25<sup>0</sup> С</b>	

#### 8.4.4 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограмм пробы в тигель с пробой одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора ионов серебра с учетом требований 8.4.1 и регистрируют вольтамперограммы при параметрах по 8.4.3 и идентифицируют аналитические пики определяемого элемента.

**Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 8.4.2-8.4.4 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии, в т.ч. раствора фонового электролита, при вновь установленных значениях.**

## 8.5 Очистка электродов.

По окончании работы:

-вспомогательные и измерительный электроды тщательно промывают бидистиллированной водой;

-измерительный электрод очищают механически сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной спиртом этиловым. При необходимости измерительный электрод шлифуют окисью алюминия, затем промывают бидистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой;

-электрод сравнения ополаскивают бидистиллированной водой и помещают в емкость с насыщенным раствором хлористого калия.

## 8.6 Регистрация результатов измерений

Результаты и параметры измерений каждой параллельной пробы ( $X_1$  и  $X_2$ ) записываются в системе сбора и обработки данных анализатора и могут быть выведены на дисплей и/или принтер, а также сформированы в отчеты.

## 8.7 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений пробы воды ( $X_1$  и  $X_2$ ) и расчет массовой концентрации элемента в пробе воды  $\bar{X}_{cp}$  выполняет система сбора и обработки данных анализатора. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение из результатов двух параллельных измерений  $\bar{X}_{cp}$ , при условии, что расхождение между  $X_1$  и  $X_2$  не превышает норматива контроля сходимости результатов параллельных измерений, значения которых приведены в таблице 3.

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости); расхождение между результатами измерений одной и той же пробы, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
		сходимость, d (n=2)	воспроизводимость, D (m=2)
Серебро	0,0005÷0,001	33	50
	Св. 0,001	22	41
Селен	0,0005÷0,001	23	36
	Св. 0,001	16	28

## 8.9 Оформление результатов

Массовую концентрацию элемента в пробах воды  $X$ , мг/кг, вычисляют по формуле:

$$X = \bar{X}_{\text{ср}} - X_0,$$

где  $X_0$  – массовая концентрация элемента в «холостой» пробе.

Результаты измерений массовой концентрации анализируемых элементов в пробах воды представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/кг},$$

где  $\Delta$  – границы абсолютной погрешности измерений, мг/кг

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = \delta \cdot \bar{X}_{\text{ср}} / 100$ ,

где  $\delta$  – границы относительной погрешности измерений массовой концентрации анализируемого элемента в %, приведенные в таблице 1.

## 8.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно приложению А.

# 9 . ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ СЕЛЕНА.

## 9.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

9.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п. 6.1.

9.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов селена с аттестованным значением массовой концентрации ионов  $1,0 \text{ мг/см}^3$  и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например ГСО раствора ионов селена 7779.

Допускается применение других ГСО ионов селена с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

9.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 6.3 - 6.24

9.1.4 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная по ГОСТ 4520

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

## 9.2 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора, подготовку проб.

9.2 Подготовка посуды по 7.1.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М

7,6 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты ( $d = 1,37\text{г/см}^3$ ) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

#### 9.3.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М

82,5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,185\text{ г/см}^3$ ) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

#### 9.3.3 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,2 М

100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М вносят в мерную колбу вместимостью 500см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой

#### 9.3.4 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2

#### 9.3.5 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) концентрации 0,01М

0,343 г ртути (II) азотнокислой взвешивают с погрешностью не более 0,001г растворяют в 50 см<sup>3</sup> 0,1М азотной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

#### 9.3.6 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 10 см<sup>3</sup> раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,01М и доводят содержимое колбы до метки раствором соляной кислоты концентрации 0,2 М.

9.3.7 Приготовление исходного раствора с массовой концентрацией ионов селена 100,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.3.8 Приготовление рабочего раствора -добавки с массовой концентрацией ионов селена 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Исходный раствор по 9.3.7 объемом 5 см<sup>3</sup> пипеткой, вместимостью 5 см<sup>3</sup> переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 30 дней.

9.3.9 Все растворы хранят по 8.2.2.8.

### 9.4 Подготовка анализатора к измерениям по 7.3.

Чистоту электрохимической ячейки проверяют по рабочему раствору селена, выполняя операции по 7.3.2. **Операция проверки чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.**

В стеклоглеродный тигель помещают пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита по 9.3.6 и регистрируют вольтамперограммы (1), после чего одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов селена по 9.3.8 и регистрируют вольтамперограммы (2). Вольтамперограммы регистрируют по 7.3.2 при параметрах, указанных в

таблице 4. Отсутствие на вольтамперограммах (2) аналитических пиков, соответствующих селену, свидетельствует о чистоте ячейки.

#### 9.5 Отбор проб по 8.1

#### 9.6 Подготовка проб

Пробу воды объемом 50-100,0 см<sup>3</sup> переносят фарфоровую чашку, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают до «влажных солей». Если остаток «влажных солей» окрашен в темносерый цвет, кислотную обработку повторяют.

Остаток в чашке растворяют в растворе фонового электролита по 9.3.6 и количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Содержимое пробирки доводят до метки раствором фонового электролита и перемешивают. К измерениям готовят по две параллельных пробы.

Примечание. Допускается выполнение измерений в пробах, не содержащих взвешенных частиц без предварительной концентрации. В мерную пробирку пипеткой вносят 5 см<sup>3</sup> пробы и доводят раствором фонового электролита до конечного объема 20 см<sup>3</sup>.

Раствор «холостой» пробы подготавливают к выполнению измерений аналогично пробам воды, используя вместо пробы такой же объем бидистиллированной воды.

#### 9.7 Условия выполнения измерений по 8.3.

#### 9.8 Регистрация вольтамперограмм

9.8.1 Регистрацию вольтамперограмм серии выполняют по 8.4 при параметрах измерений, указанных в таблице 4. Добавкой является рабочий раствор ионов селена по 9.3.8.

Таблица 4- Параметры измерений массовой концентрации ионов селена.

Наименование иона	Se (+4)
Тип рабочего электрода	углеситаловый
Направление развертки	отрицательное
Потенциал очистки электрода, В	- 0
Потенциал накопления, В	- 0,3
*Время накопления, с	60 -300
Амплитуда развертки, В	1,0
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,6
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Диапазон тока (для моделей ) АКВ-07МК 1000х1; АКВ-07-100х4; 10х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

#### 9.8.2 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоглеродный тигель ячейки помещают 20см<sup>3</sup> раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограмму по 7.3.3 при параметрах, указанных в таблице 4.

### 9.8.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20см<sup>3</sup> раствора пробы, подготовленной к измерениям и регистрируют вольтамперограммы по 7.3.3 при параметрах измерений по 9.4.1. Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком при регистрации вольтамперограмм, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

В случае, если содержание селена в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу для регистрации вольтамперограмм разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае, если содержание селена в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема пробы.

### 9.8.4 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками

После регистрации вольтамперограмм по 9.8.2 в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора ионов селена в соответствии с 7.3.2. и регистрируют вольтамперограммы по 9.8.3 и идентифицируют аналитические пики селена в соответствии с таблицей 4.

**Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 9.8.2-9.8.4 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии, в т.ч. раствора фонового электролита, при вновь установленных значениях.**

### 9.9 Очистка электродов по 8.5

#### *9.10 Регистрация результатов измерений по 8.6*

#### 9.11 Обработка результатов измерений по 8.7

#### 9.12 Нормативы оперативного контроля по 8.8.

#### 9.13 Оформление результатов измерений по 8.9

#### 9.14 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 8.10

## 11 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший нормативную документацию на анализатор и уложившийся в нормативы оперативного контроля сходимости.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ А**

(обязательное)

### **КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

#### **В.1 Контроль сходимости**

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений ( $X_1$  и  $X_2$ ) с нормативом оперативного контроля сходимости  $d$  (таблица 3).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01d,$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

#### **В.2 Контроль воспроизводимости**

В.2.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т.д). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений ( $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ ), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости  $-D$  (таблица 3). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq D,$$

где  $X_1$  и  $X_2$  среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

$$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{X} \quad (\bar{X} - \text{среднее арифметическое значение результатов измерений } \bar{X}_1 \text{ и } \bar{X}_2).$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже одного раза в месяц для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но разных условиях, и не реже одного раза в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

#### **В.3 Контроль погрешности результатов измерений**



В.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

В.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются ГСО растворов ионов определяемых элементов.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры  $K_k$ , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля  $X$  и аттестованным значением массовой концентрации  $C$ , с нормативом оперативного контроля точности  $K$ .

При  $P=0,95$   $K = \Delta$ .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |X - C| \leq K,$$

где  $K = \Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$ .

Значения  $\delta$  приведены в таблице 3.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

В.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

В.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольного процедуры  $K_k$ , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой  $X'$ , в пробе продукции без добавки  $X$  и значения добавки  $C$ , с нормативом оперативного контроля погрешности  $K_d$ .

В.3.2.2 Образцами для контроля являются реальные пробы продукции. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

при проведении внутрилабораторного контроля ( $P=0,90$ )

$$K_{\text{д}} = 0,84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

при проведении внешнего контроля (P=0,95)

$$K_{\text{д}} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

где  $\Delta \bar{x}$ ,  $\Delta x'$  (мг/дм<sup>3</sup>) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукции, пробе продукции с известной добавкой, соответственно;

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \cdot \delta_x \cdot \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения  $\delta_x$  ( $\delta_{x'}$ ) приведены в табл. 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_{\text{к}} = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_{\text{д}}$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

**Приложение Б**  
**(справочное)**  
**Обработка результатов измерений**

**при работе на анализаторе АКВ-07МК в комплекте с самописцем.**

1.1 При работе на анализаторе АКВ в комплекте с самописцем массовую концентрацию определяемого иона в пробе -  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по высоте аналитических пиков, измеренных на вольтамперограммах с помощью линейки с точностью до 1 мм.

1.2 За высоту аналитического пика определяемого иона в анализируемом растворе пробы принимают среднее арифметическое значение всех проведенных измерений.

1.3 Массовая концентрации определяемого иона в анализируемой пробе рассчитывается по формуле:

$$C = h * C_{ст} * V_{ст} * 20 \text{ см}^3 / [(H-h) * (20 \text{ см}^3 + \Sigma V_{ст}) * V_{исх.}], \quad (1)$$

где  $C$  - массовая концентрация определяемого иона в анализируемой пробе, мг/дм<sup>3</sup>,

$h$  - разность высоты пика определяемого иона в растворе пробы до добавки градуировочного раствора и высоты аналитического пика определяемого иона в контрольном "холостом" растворе (мм),

$H$  - высота аналитического пика определяемого иона в растворе пробы после добавки градуировочного раствора (мм),

$C_{ст}$  - массовая концентрация определяемого иона добавленного раствора АС (мг/дм<sup>3</sup>),

$V_{ст}$  - объем добавленного градуировочного раствора (см<sup>3</sup>).

$\Sigma V_{ст}$  - общий объем добавленных градуировочных растворов определяемого иона на момент определения (см<sup>3</sup>).

$V_{исх.}$  - исходный объем анализируемой пробы, взятый для измерения (см<sup>3</sup>)

1.4 Вычисления выполнить двух параллельных анализируемой пробы.

1.5 За окончательный результат анализа ( $C$ ) принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений  $C_{x1}$  и  $C_{x2}$ , если расхождение между ними не превышает значений норматива ( $d$ ) оперативного контроля сходимости.

$$C_{x \text{ ср.}} = (C_{x1} + C_{x2}) / 2, \quad (2)$$