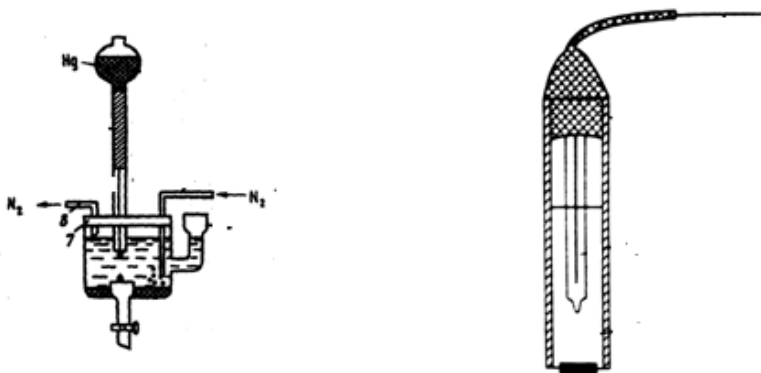
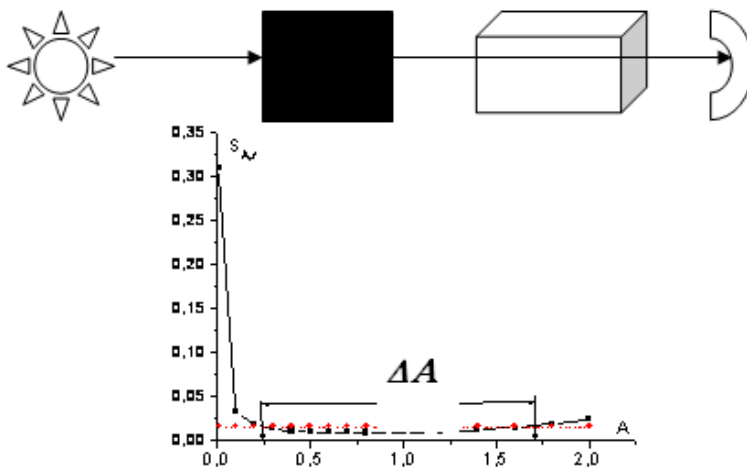


Дрозд А.В., Васюков А.Е., Лобойченко В.М., Мельник В.В.



## Теоретические основы и лабораторный специальный практикум «Физико-химические методы анализа»

Учебное пособие



Харьков 2010

УДК 543

Дрозд А.В., Васюков А.Е. Лобойченко В.М., Мельник В.В.  
Теоретические основы и лабораторный специальный практикум  
“Физико-химические методы анализа» Под редакцией  
А.В.Дрозда. Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина, 2010. — 183с.

В учебном пособии приведены лабораторные работы с использованием электрохимических и оптических методов анализа. Лабораторные работы преимущественно оригинальные, базируются на результатах научных исследований авторов и составлены с учетом традиционных научных направлений кафедры химической метрологии та требований нормативных документов законодательной метрологии.

Каждый подраздел содержит теоретические сведения о методе и краткую библиографию.

В Приложении приведены методические рекомендации к составлению программы аттестации методик выполнения измерений та пример программы.

Для студентов та аспирантов химических и химико-технологических факультетов высших учебных заведений. Пособие может быть полезным сотрудникам аналитических лабораторий.

Стр.183, Табл.9, Рис, 27 Библ.45

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, зав. кафедры  
биотехнологии и аналитической химии Национального  
Технического Университета “ХПИ” М.Ф. Клещов

кандидат хим наук, доцент кафедры физической химии  
ХНУ им.. В.Н.Каразина В.И.Рубцов

© Харьковский национальный университет  
им. В. Н. Каразина, 2010

© Дрозд А.В., Васюков А.Е. Лобойченко В.М., Мельник В.В.

## Содержание

Предисловие .....	5
Введение.....	9
<b>1. Электрохимические методы анализа.....</b>	<b>12</b>
1.1. Потенциометрический метод ( <i>Мельник В.В.</i> ).....	13
1.1.1. Теоретические основы потенциометрии .....	13
1.1.2. <i>Лабораторная работа 1.1</i> Определение коэффициента селективности ион-селективного электрода.....	28
1.1.3. <i>Лабораторная работа 1.2</i> Потенциометрический метод исследования процессов протонирования оснований Бренстеда .....	30
1.1.4. <i>Лабораторная работа №1.3 1</i> Определение массовой доли нитрат-ионов в меллассе.....	39
Литература к разделу 1.1.....	43
1.2. Кулонометрический метод ( <i>Лобойченко В.М.</i> ).....	44
1.2.1. Теоретические основы метода .....	44
1.2.2. Теоретические основы электрохимического окисления (восстановления) в методе потенциостатической кулонометрии.....	45
1.2.3. <i>Лабораторная работа 1.4.</i> Определение концентраций иодид та бромид – ионов при совместном присутствии методом прямой потенциостатической кулонометрии на платиновых электродах .....	47
Литература к разделу 1.2 .....	57
1.3. Вольтамперометрический метод ( <i>Васюков А.Е.</i> ) .....	58
1.3.1. Теоретические основы метода .....	58
1.3.2. <i>Лабораторная работа 1.5</i> Определение массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) методом переменного-токовой полярографии .....	69
Литература к разделу 1.3.....	88
<b>2. Оптические методы анализа (<i>Дрозд А.В.</i>).....</b>	<b>89</b>
2.1. Спектрофотометрический метод .....	91
2.1.1. Теоретические основы метода .....	91
2.1.2. Инструментальные погрешности спектрофотометрии... ..	93
2.1.2.1 <i>Лабораторная работа 2.1</i> Градуировка и юстирование спектрофотометров. ....	98
2.1.2.2 <i>Лабораторная работа 2.2</i> Проверка работы приборов с использованием специальных растворов .....	99

2.1.2.3. <i>Лабораторная работа 2.3</i> Измерение случайной составляющей погрешности измерения для фотометра и спектрофотометра в широком диапазоне светопоглощения.....	100
2.1.2.4. <i>Лабораторная работа 2.4</i> Определение уровня рассеянного света в спектрофотометрах. Определение области однородных измерений для фотометра и спектрофотометра .....	103
2.1.3 Спектрофотометрическое (фотометрическое) определение концентраций компонентов .....	106
2.1.3.1. Теоретическое обоснование основных процедур методики.....	106
2.1.3.2. <i>Лабораторная работа 2.5 а)</i> Экстракционно-фотометрическое определение ионов железа с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в котловых водах. ....	110
б. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ с родамином 6Ж в природных и стечных водах. ....	116
Литература к разделу 2.1 .....	126
2.2 Спектрофлуориметрический метод.....	127
2.2.1. Теоретические основы метода.....	127
2.2.2 <i>Лабораторная работа 2.6.</i> Определение компонента, флуоресцирующего в присутствии избытка компонентов, поглощающих свет в том же спектральном диапазоне. Определение европия с теноилтрифторацетоном и 1,10-фенантролином в металлических пленках.....	131
Литература к разделу 2.2 .....	136
2.3 Поляриметрический метод .....	137
2.3.1. Теоретические основы метода.....	137
2.3.2 <i>Лабораторная работа 2.7</i> Определение тартрат-иона в растворах химического меднения.....	138
Литература к разделу 2.3 .....	143
Приложение .....	144
Рекомендации к составлению программы аттестации МВВ ..	145
Программа аттестации методики.....	160

## Предисловие

В основе учебного пособия использован учебный материал специального курса «Физико - химические методы анализа» для студентов-бакалавров (4 курс дневного отделения) та студентов-специалистов (6 курс заочного отделения) химического факультета, которые специализируются на кафедре химической метрологии, а также как раздел курса “Методы контроля окружающей среды” для студентов экологического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

Разработка новых и модернизация известных инструментальных оптических и электрохимических методов и методик измерения состава физико-химических систем была, и остается в сфере особого внимания сотрудников кафедры химической метрологии уже на протяжении почти пол века.

В лабораторных работах, приведенных в этом пособии использованы результаты исследований авторов та их научных руководителей – заведующих кафедрой химической метрологии – Н.П. Комаря, И.Г. Перькова с аспирантами и сотрудниками.

На границе 60-х—70-х под руководством Н.П.Комаря была выполнена и защищена кандидатская диссертация В.П. Самойловым, которая является классическим исследованием в области изучения случайных погрешностей спектрофотометрии. В 80-ые годы систематические погрешности спектрофотометрии, обусловленные рассеянным светом в оптической системе монохроматора спектрофотометра были исследованы и опубликованы в соавторстве Перькова И.Г и Дрозда А.В. В последние годы разработаны методики исследования, которые позволяют проявить в рабочем диапазоне однородную область измерений светопоглощения

В 70-80-е годы под руководством Перькова И.Г. были разработаны методы оптимизации и обработки аналитичних сигналов в многокомпонентной спектрофотометрии. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, как эффективный органический реагент для одновременного экстракционно-спектрофотометрического определения катионов d-элементов, был использован в нескольких кандидатских диссертациях. Одну из таких публикаций положено в основу лабораторной работы по

спектрофотометрическому определению ионов железа в котловых водах.

Методика экстракционно-фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ разных классов – результат НИР “Разработка методик определения поверхностно-активных веществ в сточных и природных водах”, выполнена по постановлению ГКНТ СССР в 1990-92 годах (рук Дрозд А.В.)

При выполнении в 80-е годы хозяйственно - договорных работ, связанных с определением ионов лантаноидов в синтетических металлических пленках флуориметрическим методом при построении градуировочного графика обратили внимание на систематические погрешности, обусловленные эффектом внутреннего фильтра. После дополнительных исследований в соавторстве Перькова И.Г и Дрозда А.В был опубликован способ одновременного количественного анализа многокомпонентных смесей в растворе спектрофлуориметрическим методом. В лабораторной работе по флуориметрии использованы результаты этих исследований

Еще одна лабораторная работа является результатом хозяйственно-договорных исследований по разработке методик контроля состава технологических тартратных растворов химического меднения. Способ определения концентрации сегнетовой соли в растворах химического меднения поляриметрическим методом опубликован в соавторстве Дрозда А.В., Перькова И.Г та представителей головной организации исследований..

Среди электрохимических методов на кафедре наиболее интенсивно развивается потенциометрия.

В 60 — 70 - е годы 20 века проф. М.П.Комарь разработал метод измерения констант протонирования с использованием потенциометрических измерений В эти ж годы на кафедре было защищено более 10 кандидатских диссертаций, связанных с измерением констант равновесий с использованием потенциометрического метода. Среди соискателей кандидатской степени был и соавтор учебного пособия В.В. Мельник.

Кулонометрический метод анализа получил развитие на кафедре в последние 10 лет. Объединение кулонометрии с

использованием платиновых электродов и спектрофотометрии обеспечило повышение селективности и чувствительности определения йодид- и бромид-ионов (кандидатская диссертация одного из соавторов учебного пособия Лобойченко (Белик) В.М.). Результаты исследований использовано в лабораторной работе “Определение концентрации йодид- и бромид – ионів при совместном присутствии методом прямой потенциостатической кулонометрии на Pt электродах”.

Среди электрохимических методов анализа разных объектов значимое место принадлежит вольтамперометрии, и особенно вольтамперометрии на ртутном капающем электроде, за методом сохраняется название “полярография”. Полярографию используют при контроле ионного содержания компонентов в объектах окружающей среды. На кафедре химической метрологии теоретический курс вольтамперометрии традиционно изучается и в общем курсе, и в специальном. Для практического закрепления курса предлагается лабораторная работа «Определение массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) методом переменного-токовой полярографии». Методику взято из материалов докторской диссертации профессора кафедры экологического образования и экологической безопасности А.Е. Васюкова.

В сфере государственного надзора значительно возросли требования к методикам выполнения измерений (МВИ), текст методик количественного физико-химического анализа должен содержать исчерпывающую информацию об условиях проведения и метрологическим характеристикам измерений. Как ответ на эти требования ряд лабораторных работ с использованием разных физико-химических методов приведены в виде, который соответствует международному стандарту ГОСТ 8.010.

Метрологическая аттестация методик выполнения измерений до настоящего времени методически обеспечена недостаточно как в сфере измерений (промышленных, хозяйственных, экологических) так и в сфере подготовки квалифицированных специалистов. Именно поэтому в Приложении учебника мы ввели методические рекомендации к составлению программы аттестации МВИ и пример такой

программы для методики определения массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) методом переменноточковой полярографии, которая аттестована Держспоживстандартом Украины.



## **Введение**

### **Основные признаки методики выполнения измерений физико-химическими методами**

Понятие «методика выполнения измерений» (МВИ) включает совокупность процедур и правил, выполнения которых обеспечивает получение результатов измерений с необходимой погрешностей [1].

Документально оформленная последовательность процедур и правил – это текст МВИ. Нормативные документы регламентируют правила формирования текста. Основным признак текста МВИ – присутствие исчерпывающей информации, относительно выполнения измерений [2].

Название МВИ содержит название метода определения и название компонента, который определяют: «Фотометрическое определение никеля в литейных алюминиевых сплавах», «Флуориметрическое определение бериллия в термостойких бронзах» или «Определение никеля в литейных алюминиевых сплавах фотометрическим методом», «Определение бериллия в термостойких бронзах флуориметрическим методом».

В разделе 1 МВИ обычно указывают общин сведения: отрасль использования (название объекта анализа и при необходимости его характеристику), принцип метода анализа, диапазон измерений, характеристики избирательности измерений.

В разделе 2 МВИ приводят нормы погрешности измерений или приписанные характеристики погрешностей измерений с обязательным ссылкой на нормативный документ в котором они приводятся.

В разделе 3 указывают средства измерительной техники, дополнительное оборудование, реактивы и материалы, другие средства измерительной техники с метрологическими характеристиками та вспомогательные устройства, реактивы и материалы с показателями качества не ниже чем установленные этой МВИ, государственные стандартные образцы состава, если они существуют для указанного объекта и предполагается их использование. В перечне химических реактивов и материалов указывают обозначения государственных стандартов или технических условий. Все средства измерительной техники

должны быть поверены или аттестованы в установленном порядке.

Раздел 4 содержит описание метода измерений и особенности его реализации в методике, обосновывается возможное влияние других компонентов объекта та способ его утранения, указываются нормы расходов рабочего времени на анализы

Раздел 5 регламентирует требования безопасности при реализации измерений по этой МВИ. Обязательная ссылка на государственные иа отраслевые нормативные документы, инструкции по охране труда та инструкции относительно мер пожарной безопасности для специалистов измерительной лаборатории, которые используют данную МВИ, а также требования эксплуатационной документации на средства измерительной техники та вспомогагательные приспособления, вказуют ПДК токсических веществ в воздухе рабочей зоны установленные ДСТУ (или ГОСТ).

В разделе 6 указывают требования к квалификации операторов, в розделе 7 условия выполнения измерений. В последнем указывают температуру окружающего воздуха, атмосферное давление, относительную влажность, напряжение в электрической системе.

В разделе 8 – «Подготовка к выполнению измерений» выделяют подразделы: приготовления растворов, приготвление растворов для градуировки, подготовку приборов к работе, установление градуиоровочной характеристики, отдбор проб, пробоподготовку. Все эти подразделы содержат методики приготовления буферных растворов, растворов реактивов для подготовки пробы, стандартных растворов для градуировки, обязательно указывают сроки пригодности каждого раствора. Указывают последовательность процедур при измерении градуировочных характеристик, приводят обязательную ссылку на нормативный документ, который регламентирует отбор пробы, подчеркивают (если нужно) необходимость консервации пробы.

Роздел 9 «Выполнение измерений» содержит методику проведения измерений: последовательные операции во взаимодействии преобразованной и подготовленной пробы с

растворами, посудой, приборами и наконец непосредственно измерение аналитического сигнала.

В разделе 10 приводят алгоритм обработки и оформления результатов измерений, формулу по которой рассчитывают: результаты, норматив оперативного контроля сходимости, формулу для расчетов границы абсолютной погрешности.

В разделе 11 приводят информацию о контроле сходимости измерений и норматив оперативного контроля сходимости для двух повторных измерений и заданной доверительной вероятности, алгоритм контроля стабильности градуировочной характеристики.

В последнем 12-м разделе МВИ приводят перечень нормативных ссылок.

Обычно все требования к тексту методики можно удовлетворить только после ее метрологической аттестации

В учебном пособии описание методик определения компоненты выполнены там где возможно с учетом нормативных требований. Методики измерения дополнительных характеристик методов и приборов ( методики исследований ) приведено без нормативных деталей.

- 1.ДСТУ 2681-94 МЕТРОЛОГІЯ. Терміни та визначення
2. ГОСТ 8.010-99. Межгосударственный стандарт. Методики выполнения измерений. Основные положения

*Авторы*

## 1. Электрохимические методы анализа

Принимая во внимание уравнение закона Ома ( $U=I \times R$ ), обращаем внимание на тот факт, что для электрического тока можно измерять напряжение ( $U$ ), силу тока ( $I$ ) и сопротивление ( $R$ ).

Аналитическим сигналом (АС) электрохимических методов являются:

- напряжение или разность потенциала ( $E$ ),
- ток ( $I$ ) или его интегральная величина во времени - количество электричества ( $Q = I \times t$ ),
- совместное измерение величины тока и разности потенциала ( $E, I$ ),
- сопротивление ( $R$ ).

Классифицируя электрохимические методы, обычно выделяют: потенциметрические АС =  $E$ , кулонометрические (АС =  $Q$ ) и электрогравиметрические (АС =  $m$ ), вольтамперометрические (АС =  $I(E)$ ). Каждый из этих методов имеет несколько разновидностей – см. отдельные разделы пособия.

Электрохимические методы классифицируют как статические или динамические. В статических методах ток через электрохимическую цепь приближается к нулю.

Потенциметрические методы относят к статическим, а вольтамперометрию и кулонометрию – к динамическим.

Среди других электрохимических методов выделяют кондуктометрию (АС =  $R$ ) – измерение электропроводности. Метод имеет ограничение в анализе в связи с проблемой выделения вклада компонента, который определяют, в общий аналитический сигнал. Поэтому измерение электропроводности применяется при физико-химических исследованиях растворов электролитов, при детектировании в ионной хроматографии, а также при измерении общей электропроводности растворов в технологических или бытовых сферах

## 1.1. Потенциометрический метод анализа (Мельник В.В.)

### 1.1.1 Теоретические основы потенциометрии

Для решения аналитической задачи потенциометрические измерения можно проводить двумя способами. Первый способ - *прямая потенциометрия*, заключается в том, что в раствор, который исследуется, погружают требуемый индикаторный электрод и измеряют его потенциал относительно электрода сравнения, чаще всего хлоридсеребряного. Потом за градуировочним графиком, построенному в координатах  $E - p c$  ( $c$  - концентрация стандартных растворов иона, который определяют), находят концентрацию иона, которые определяют в растворе, который анализируют.

Второй способ заключается в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между ионом, которые определяют и соответствующим титрантом. Из кривой титрования можно найти объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования, и вычислить концентрацию иона, который определяют. Этот способ называют *потенциометрическим титрованием*.

Из уравнения Нернста вытекает, что равновесный потенциал  $E_p$  зависит от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановительной форм окислительно-восстановительной пары, то есть является функцией состава раствора:

$$E_p = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

Зависимость (1) и лежит в основе потенциометрии.

Равновесным называют потенциал, который приобретает изолированный электрод при погружении в раствор для анализа. Поэтому измерение потенциала необходимо проводить в условиях, максимально приближенных к термодинамическим: при отсутствии тока во внешней цепи ячейки ( $I=0$ ) через время, необходимое для установления равновесия. Только при таких условиях можно рассматривать состав раствора,

которые анализируют, за измеренным потенциалом электрода.

### Измерение потенциала

Прибор для измерения потенциала – потенциометр было предложено Поггендорфом (1841). Схема потенциометра приведена на рис. 1. В верхнем контуре беспрерывно течет ток от батареи. Это вызывает падение напряжения между точками *A* и *B*. По закону Ома с учетом того, что сопротивление вдоль *A B* меняется линейно, можно записать:

$$E_{AB} = IR_{AB} = rIl_{AB},$$

$$E_{AC} = IR_{AC} = rIl_{AC}.$$

Отсюда получим  $E_{AC} = E_{AC}(l_{AC} / l_{AB})$ .

Из этого уравнения следует, что при  $E_{AC} = E_x$  или  $E_{AC} = E_{ст}$  ток в нижнем контуре не протекает.

Если в цепь введена стандартную ячейку  $E_{ст}$ , то

$$E_{ACст} = E_{ст} = E_{AB}(l_{ACст} / l_{AB});$$

если ключом *П* введена ячейка, которая измеряет  $E_x$ , то

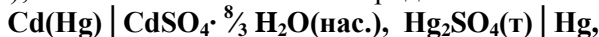
$$E_{ACx} = E_x = E_{AB}(l_{ACx} / l_{AB}).$$

Из этих уравнений можно получить, что

$$E_x = E_{ст}(l_{ACx} / l_{ACст}),$$

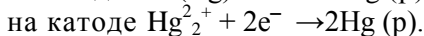
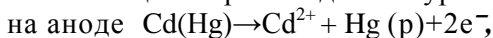
где  $l_{ACx}$  и  $l_{ACст}$  — участки линейного сопротивления, которые отвечают сбалансированной цепи (ток в нижнем контуре отсутствует), которая состоит с  $E_x = E_{ст}$ . Итак, для определения  $E_x$  необходимо знать потенциал стандартного элемента  $E_{ст}$  и измерить  $l_{ACx}$  и  $l_{ACст}$ .

Для удобства измерения шкалу градуируют непосредственно в Вольтах. В качестве стандартного элемента с известной ЭДС используют элемент Вестона (рис. 1.2), схематично его можно представить так:



где анод — амальгама кадмия, катод — металлическая ртуть.

При замыкании цепи происходят полуреакции:



При 25°C ЭДС элемента Вестона равняется 1,0183 В

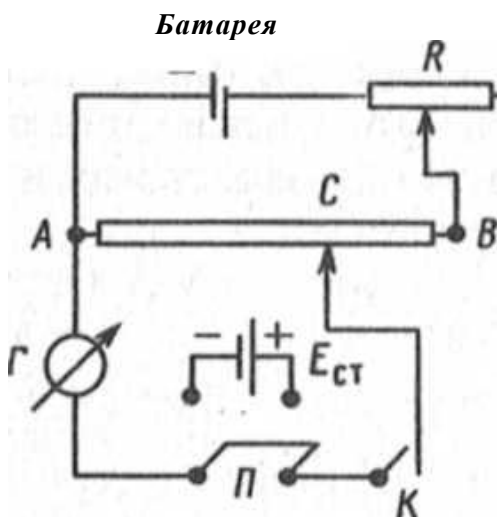


Рис 1.1. Схема потенциометра: АВ-**Линейный** делитель напряжения; **С** скользящий контакт; **Р** - сопротивление для градуирования АВ; **П-Двойной** двополусный ключ для введения в цепь элемента, который имеет ( $E_x$ ) или стандартного элемента ( $E_{ст}$ ); **К** — телеграфный ключ для кратковременного заключения цепи

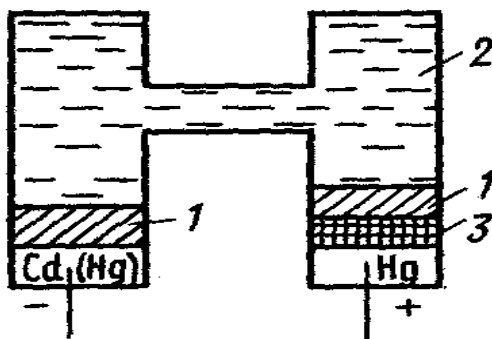


Рис. 1.2. Элемент Вестона:  
1- кристаллы  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ ;  
2- насыщенный раствор  $\text{CdSO}_4$ ;  
3- слой  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (т)

Для градуирования шкалы в цепь с помощью ключа **П** (см. рис.1.1) вводят элемент Вестона  $E_{ст}$  и устанавливают скользящий контакт **С** на отметку 1,0183 В. Периодически замыкая на короткое время телеграфный ключ **К**, регулируют величину сопротивления **Р** так, чтобы гальванометр показал отсутствие тока в нижнем контуре цепи. Теперь можно перейти к измерению потенциала ячейки  $E_x$ . Для этого, не нарушая баланс цепи, ключ **П** переводят в положение, которое включает ячейку  $E_x$  в цепь. Периодически замыкая на короткое время ключ **К**, перемещают скользящий контакт **С** до тех пор, пока

гальванометр не будет показывать отсутствие тока в нижнем контуре цепи. Поскольку шкала  $АС_x$  градуирована в вольтах, остается только записать показания.

Точность измерения потенциала с помощью потенциометру главным образом зависит от чувствительности гальванометра: чем меньший ток способен определить гальванометр, тем высшая точность. При измерении потенциалов ячеек с высоким сопротивлением гальванометр заменяют электронным усилителем. Усиленный ток, который течет в несбалансированной цепи, потом детектируют за шкалой микроамперметра. Такие потенциометры, которые имеют электронный усилитель тока, называют рН-метрами (эти приборы дают возможность быстро и точно измерять потенциал). Шкалы этих приборов градуированы в милливольтмах (мВ) и в единицах рН. К прибору добавляется набор индикаторных электродов (платиновые, стеклянные) и электроды сравнения (каломельные и хлоридсеребряные).

### **Типы электродов [3]**

**Индикаторные электроды.** Индикаторными электродами для потенциометрических измерений могут быть *металлические* и *мембранные* (ионоселективные) электроды. Для металлических электродов характерная электронная проводимость, для мембранных - ионная.

**Металлические электроды.** Различают *активные* и *инертные* металлические электроды. Активные металлические электроды изготовляют из металлов Ag, Cu, Cd, Pb, которые выступают восстановленной формой обратимой окислительно-восстановительной полуреакции Любой из таких электродов в растворе, который содержит собственные ионы, приобретает потенциал, меняющийся при изменении активности этих ионов. Например, зависимость потенциала серебряного электрода от активности ионов  $Ag^+$  в соответствии с уравнением обратимой полуреакции  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$  выражается уравнением Нернста:



$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Это означает, что по измеренному потенциалу серебряного электрода можно строить заключения об активности ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе. Электроды, подобные серебряному, потенциал которых зависит от активности собственных ионов в растворе, называют *электродами I рода*.

Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, которые образуют с этими ионами малорастворимое или комплексное соединения.

Например, если серебряный электрод погрузить в раствор, содержащий  $\text{Cl}^-$ -ионы, то в соответствии с уравнениями



потенциал серебряного электрода будет зависеть от активности  $\text{Cl}^-$ -ионов:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg \frac{K_s \text{AgCl}}{a_{\text{Cl}^-}} =$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg K_{\text{SAgCl}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Электроды, потенциалы которых зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называют *электродами II рода*. Такие электроды являются электродами сравнения.

*Инертные металлические электроды* изготавливают из платины или золота. Их потенциалы зависят от соотношения активностей окисленной или восстановленной форм полуреакции. Например, потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0_{\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}} + 0,0591 \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$$

зависит от соотношения активностей  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Измеряя потенциал электрода, можно проследить за изменением соотношения  $a_{\text{Fe(III)}} / a_{\text{Fe(II)}}$  при прохождении

любой химической реакции при участии  $Fe(III)$  или  $Fe(II)$ . Поэтому такой электрод можно использовать для потенциометрического титрования  $Fe(III)$  или  $Fe(II)$ .

**Ионоселективные электроды.** Самой важной составной частью ионоселективного электрода есть полупроницающая *мембрана*. Это тонкая пленка, которая отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от раствора, который анализируют, и, имеет способность пропускать ионы только одного знака заряда (катионы или анионы). Во многих случаях эти мембраны проницаемы преимущественно для ионов только одного вида в присутствии других ионов того же знака заряда. Можно, например, изготовить электрод для определения ионов  $Na^+$  в присутствии ионов других щелочных металлов.

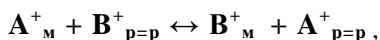
Расположим полупроницающую мембрану между двумя растворами с разными концентрациями иона  $A^+$ . Один из таких растворов — тот, что анализируют (или внешний) имеет концентрацию  $c_1$ , другой - стандартный (или внутренний)  $c_2$ . На внешней и внутренней поверхностях мембраны будет происходить обмен ионами, то есть ионы из раствора будут внедряться в фазу мембраны. Из-за того, что активности ионов в растворе и в фазе мембраны разные, на обеих поверхностях мембраны возникнут предельные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$  (рис. 1.3). Если во внешний и внутренний растворы погрузить электроды сравнения, то можно измерить различие потенциалов  $\Delta E$ , которая равняется мембранному потенциалу  $E_m$ :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,0591 \lg(a_1/a_2).$$

Поскольку активность ионов  $A^+$  во внутреннем растворе постоянная, то  $E_m \cong \text{const} + 0,0591 \lg a_1$ , то есть потенциал мембранного электрода зависит от активности ионов  $A^+$  в растворе, который анализируют.

Если раствор, который анализируют вместе с ионами, которые определяются ( $A^+$ ), содержит и другие ионы, то необходимо учесть их влияние на потенциал

мембранного электрода. В этом случае возможная реакция обмена



в результате которой посторонние ионы  $B^+$  внедряются в фазу мембраны. Глубина протекания этой реакции описывается константой равновесия, которое называют *константой обмена*  $K_{A-B}$ , которая зависит от природы мембраны и ионов  $B^+$ :

$$K_{A-B} = \frac{a_{A^+} a_{B^+(M)}}{a_{A^+} a_{B^+}}.$$

Проникая в мембрану, ионы передвигаются в ней из-за различия подвижностей ионов в фазе мембраны  $U_A$  и  $U_B$  возникает диффузный потенциал, который делает вклад в потенциал мембранного электрода, который измеряют.

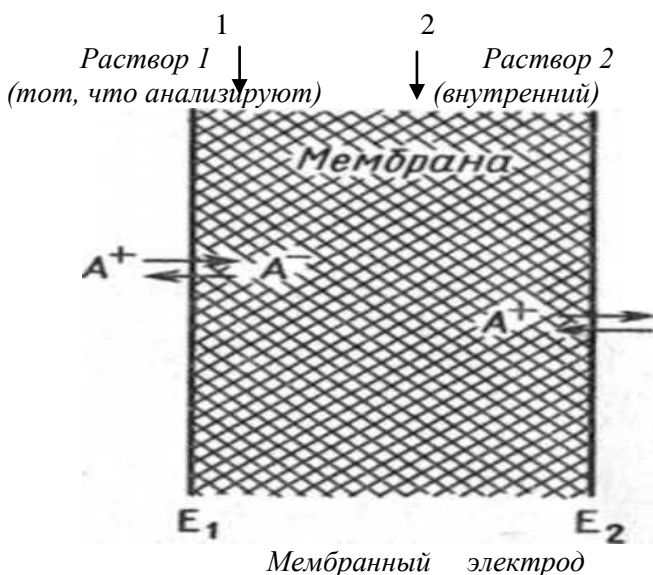


Рис. 1.3. Мембранный электрод: электрод сравнения  
(1 - внешний, 2 - внутренний)

Потенциал электрода с мембраной, которая реагирует на присутствие в растворе ионов  $A^+$  и  $B^+$ , описывают уравнением

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg (a_A + K_{A-B} \frac{U_B}{U_A} a_B), \quad (1.2)$$

где  $a_A$  — активность ионов  $A^+$ , которые определяют;  $a_B$  — активность посторонних ионов  $B^+$ ;  $U_A$  и  $U_B$  — подвижности ионов  $A^+$  и  $B^+$  в фазе мембраны;  $K_{A-B}$  — константа обмена.

Величину  $K_{A-B} \frac{U_B}{U_A}$  называют *потенциометрическим*

*коэффициентом селективности,  $K_{A,B}$* . Коэффициент отражает относительное влияние ионов  $B^+$  на потенциал электрода, селективного к ионам  $A^+$ , и характеризует способность электрода различать имеющиеся в растворе ионы  $A^+$  и  $B^+$ .

Уравнение (1.2) можно записать так:

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg (a_A + K_{A,B} a_B),$$

что выполняется для однозарядных ионов  $A^+$  и  $B^+$ . Для ионов A, B, C, ... с зарядами  $z_A, z_B, z_C, \dots$  зависимость потенциала мембранного электрода выражают уравнением, которое предложил Б. В. Никольский, его называют модифицированным уравнением Нернста:

$$E_m = \text{const} + \frac{0,0591}{z_A} \lg [a_A + k_{A,B} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{A,C} (a_C)^{z_A/z_C} + \dots]$$

Главные характеристики ионоселективного электрода — концентрационный интервал выполнения электродной функции, селективность и время отклика.

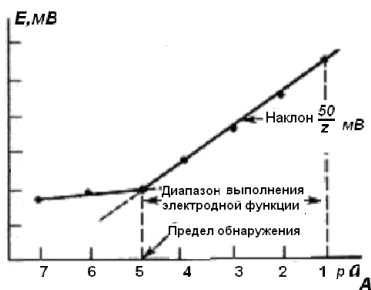


Рис. 1.4 Интервал выполнения электродной функции и граница определения ионоселективного электрода

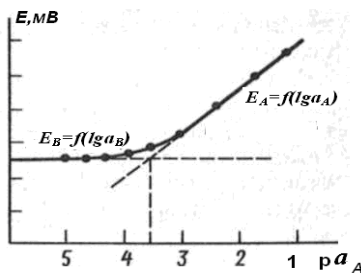


Рис. 1.5 Определение коэффициента селективности.

*Интервал выполнения электродной функции* относительно иона А, который определяют, характеризуется длиной линейного участка зависимости потенциала электрода от логарифма активности (концентрации) иона А. Если эта зависимость имеет угловой коэффициент (при 25<sup>0</sup>С), близкий до 59,16/za мВ/ра<sub>А</sub>, то электрод выполняет функцию Нернста в данном интервале активностей. Протяженность линейного участка и близость углового коэффициента к теоретическому зависят от природы мембраны. При низких концентрациях (для очень хороших электродов при концентрации близкой к 10<sup>-7</sup> моль/л) наблюдается отклонения от линейной зависимости, то есть электрод теряет электродную функцию. Точка перехода на графике (рис.1.4) характеризует границу определения с помощью данного электрода.

*Селективность электрода* относительно иона А, что определяется, в присутствии постороннего иона В характеризуется потенциометрическим коэффициентом селективности  $K_{A,B}$ . Если  $K_{A,B} < 1$ , то электрод селективный относительно иона А; если  $K_{A,B} > 1$ , то относительно иона В.

Для определения коэффициента селективности ионоселективного электрода измеряют потенциал этого электрода в растворах с постоянным содержанием

постороннего иона В и сменным содержимым иона А. На рис. 5 приведена зависимость потенциала электрода от активности иона А, который определяют. При уменьшении активности А наблюдается отклонения от линейной зависимости, и в определенный момент потенциал электроду перестает зависеть от активности ионов А. Это означает, что электрод перестает выполнять электродную функцию относительно ионов А и не отличает их от ионов В. Поскольку активность ионов В в растворе постоянная, потенциал электрода от этого момента не меняется.

В точке пересечения линейных участков  $E_A = E_B$ :

$$K_{A,B} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$$

Чем меньше  $K_{A,B}$ , тем выше селективность электрода относительно иона А. Из рис.1.5 видно, что при  $z_A = z_B$  и  $C_B = 0,1$  моль/л для рассматриваемого электрода:  
 $K_{A,B} = 10^{-3,5} / 10^{-1} = 10^{-2,5}$

При использовании измерений в области близких вкладов в АС обеих компонентов (вблизи точки пересечения линейных участков) используют уравнение:

$$k_{A,B} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} (a_A^{-1} \cdot 10^{\frac{(E_B - E^0)z_A}{0.059}} - 1)$$

*Время отклика* ионоселективного электрода характеризует время достижения постоянного потенциала электрода. Чем меньше время отклика, тем лучший электрод. Время отклика может колебаться от секунд до нескольких минут. Это зависит от природы мембраны, а также от методики измерения, то есть от того, переносят электрод из более разбавленного раствора в более концентрированный или наоборот. Для большинства электродов потенциал электроду за 1 мин. достигает >90% от конечной величины.

## Классификация ионоселективных электродов

В зависимости от того, какой материал используют для изготовления, различают твердые, стеклянные и жидкие мембраны.

*Твердая мембрана* — это маленький диск или пиллюла с монокристаллического (например,  $\text{LaF}_3$ ) или

порошкового (например,  $\text{Ag}_2\text{S}$  или смесь  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{AgBr}$ ) материала с ионной проводимостью. Электроды с мембранами на основе таких материалов имеют низкую границу определения (она определяется наиболее низкой растворимостью материала мембраны) и высокой селективностью. Лучшие представители этого класса электродов фторид-селективный с мембраной с монокристалла  $\text{LaF}_3$  и электрод с мембраной с  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

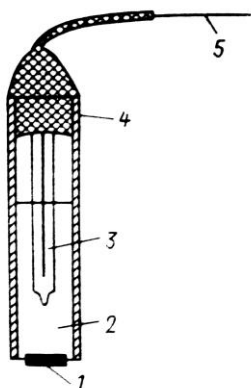


Рис.1.6. Фторид-селективный электрод:  
1— пластина с  $\text{LaF}_3$  ;  
2—внутренний стандартный раствор  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ; 3— внутренний электрод;  
4 — изоляция;  
5 — токоотвод

Фторид-Селективный электрод (рис. 1.6) выполняет функцию Нернста в интервале  $\text{pF}$  от 0 до 6. Определению фторида не мешают даже 1000-кратное количество большинства посторонних ионов. Очень мешают только  $\text{BOH}^-$  - ионы (считают, что это из-за реакции  $(\text{LaF}_3 + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{F}^-)$ ), потому электрод нельзя применять в щелочной среде. В очень кислых растворах электродная функция нарушается вследствие реакции образования малодиссоциированной  $\text{HF}$ .

Фторид-Селективный электрод много лет выпускает промышленность и его применяют для определения фтора в разных объектах (грунт, пепел растений, минералы, воды, воздух, пищевые продукты, биологические жидкости, зубная эмаль). На основе этого электрода создан автоматический датчик для контроля процесса фторирования питьевой воды.

Хорошим материалом для изготовления твердых мембран есть  $\text{Ag}_2\text{S}$ , поскольку он характеризуется малой растворимостью ( $K_s \sim 10^{-51}$ ), довольно низким электрическим сопротивлением и высокой стойкостью к действию окислителей и восстановителей. Функция

Нернста электрода в растворах нитрата серебра выполняется в пределах  $pAg$  от 0 до 7. Этот электрод можно использовать для определения и сульфид-ионов, его потенциал определяется уравнением  $E = \text{const} - \frac{0,0591}{2} \lg a_{S^{2-}}$ , в сильно щелочной среде эта зависимость имеет наклон  $29,6 \text{ мВ}/pa_S$  в пределах  $pS$  от 2 до 6. Благодаря низкому электрическому сопротивлению  $Ag_2S$  часто используют как инертную матрицу для создания электродов на основе смесей; например,  $AgBr$  и  $Ag_2S$  для определения бромид-ионов или  $CuS$  и  $Ag_2S$  для определения ионов меди(II). Иногда такие электроды изготавливают без внутреннего раствора (рис.1.7), что удобно на практике. Такие электроды называют *твердотельными*.

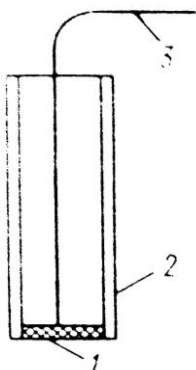


Рис. 1.7. Твердотельный бромид-селективный электрод с мембраной из смеси  $AgBr$  и  $Ag_2S$ : 1 – мембрана; 2 – тefлоновый корпус; 3 – токоотвод

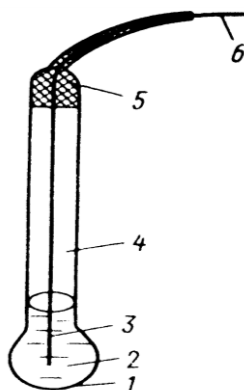


Рис. 1.8. Стеклянный электрод для измерения pH: 1 – стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор  $HCl$ , насыщенный  $AgCl$ ; 3 – серебряный провод; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод



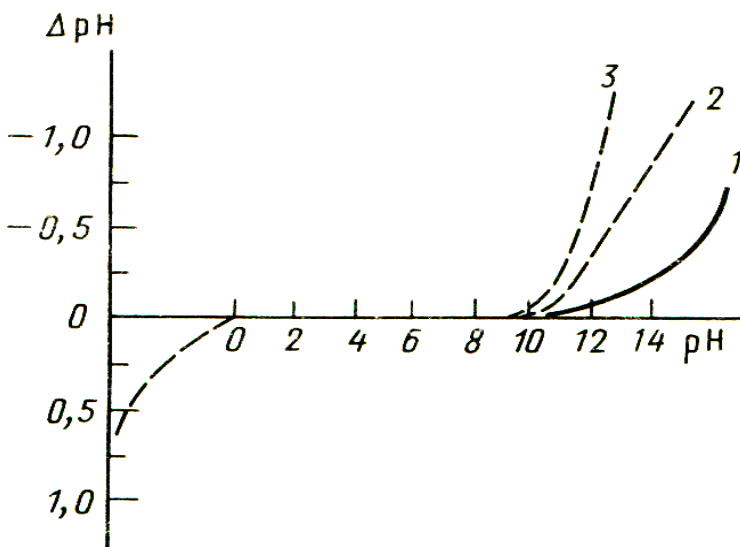


Рис. 1.9. Погрешность измерения рН стеклянным электродом в зависимости от сорта стекла: 1 – Бекман Е; 2 – Бекман GP; 3 – Коркинг 015

*Стеклянные мембраны* изготавливают из специального стекла. Их состав подбирают таким образом, чтобы мембрана выявляла повышенную селективность к иону, который определяют. Первым электродом со стеклянной мембраной был электрод, селективный относительно  $\text{H}^+$ -ионов, который вытеснил все другие электроды, которые использовали для измерения рН. Потом были созданы стеклянные электроды для определения других ионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ). Стеклянный электрод для измерения рН изображено на рис.1.8. Главная его часть — тонкая стеклянная мембрана в виде шарика, который припаян к стеклянной трубке. Для изготовления мембраны чаще всего используют стекло, которое содержит 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CaO}$ , 72%  $\text{SiO}_2$ . Вглубь культи наливают 0,1 М раствор хлоридной кислоты, насыщенный аргентум хлоридом, и

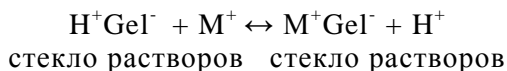
вставляют серебряный провод, который является внутренним электродом сравнения.

Структуру стекла составляет решетка из атомов Оксигену, которые связаны друг с другом через атомы Силиция. Силиций связан с четверыми атомами Оксигену, а Оксиген принимает участие в двух группах  $\text{SiO}_4$ , поэтому образовывается трехмерная решетка. Пустоты в ней заняты катионами, которые содержатся за счет электростатических взаимодействий с кислородом. Чем выше заряд катиона, тем крепче он содержится, поэтому в реакции обмена с протонами, которая происходит при гидратации стекла, способны принимать участие практически только однозарядные катионы.

Если стеклянный электрод длительное время выдержать в воде, то на обеих поверхностях мембраны образовывается тонкий пласт ( $\sim 10^{-4}$  мм) гидратированного геля. Все пустоты занимают ионы  $\text{H}^+$ , которые вытеснили ионы натрия, которые там находились. Потенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода описывают уравнением

$$E = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Это означает, что электрод имеет водородную функцию и его можно использовать для измерения рН. Однако надо помнить, что и в очень кислом и в очень щелочной среде электрод дает неправильные результаты, так как наблюдается большая погрешность ( $\Delta \text{pH}$ ) измерений (рис.1.9). В сильно щелочной среде заниженные результаты объясняют влиянием ионов щелочных металлов вследствие реакции обмена на поверхности гидратированного геля:



Константа равновесия этой реакции  $K_{\text{H-M}}$  зависит от сорта стекла, поэтому мембраны из разных видов стекла будут

характеризоваться разными коэффициентами селективности

$$k_{H,M} = K_{H-M} \frac{U_M}{U_H}.$$

Погрешность измерения рН щелочных растворов также будет зависеть от сорта стекла (рис. 9).

*Жидкие мембраны* готовят так: растворяют органическое ионное соединение (например, кальциевую соль эфира ортофосфорной кислоты) или нейтральную (например, валиномицин) соединение в органическом растворителе. Этот раствор наносят на пористый полимерный носитель. За конструкцией электрод с жидкой мембраной (рис. 10) похожий на стеклянный. Самые важные представители электродов с жидкой мембраной - Са-селективный электрод на основе кальциевой соли эфира ортофосфорной кислоты  $[(RO)_2POO]_2Ca$  (R содержит от 8 до 16 атомов С) и К-селективный электрод на основе валиномицина.

Существуют еще *ферментные электроды*. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК ферментный электрод - ионоселективный электрод, который покрыт пластом фермента, который вызывает реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частичек (ионов, молекул), что предопределяют отклик электроду.

В основе работы ферментного электроду есть ферментативная реакция:

*Вещество, которое  
определяется*

*(субстрат)*

Фермент → *Продукты (молекулы, ионы)*

В результате образовывается частичка, за изменением концентрации которой можно проследить с помощью ионоселективного электроду. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды имеют высокую селективность.

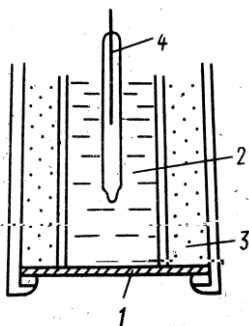


Рис. 1.10. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной: 1 — мембрана; 2 — внутренний стандартный раствор; 3 — ионит; 4 — внутренний электрод

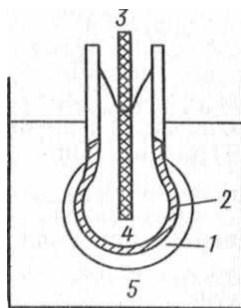
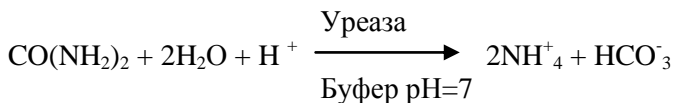


Рис. 1.11. Ферментный электрод для определения карбамида: 1 - гель, который содержит фермент уреазу; 2 — стеклянная мембрана, селективная к  $\text{NH}_4^+$ -ионов; 3- ионит; 4- внутренний электрод; 4- внутренний стандартный раствор  $\text{NH}_4^+$ ; 5- субстрат

Для примера рассмотрим электрод на **основе** фермента уреазы для определения карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (рис. 11). В пласте геля, который содержит уреазу, происходит реакция:



Концентрацию  $\text{NH}_4^+$  — ионов, которые образуются, измеряют с помощью  $\text{NH}_4^+$ -селективного электрода. При постоянной активности фермента потенциал этого электрода является функцией логарифма концентрации  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

### 1.1.2. Лабораторная работа 1.1 Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода

**Цель работы:** Освоить метод определения коэффициента селективности ионоселективного электрода.

Одной из самых важных характеристик ионоселективного электрода есть коэффициент селективности  $K_{м, х}$ . Он показывает, на какое значение нужно помножить активность ионов, которые мешают, чтобы получить на индикаторном

электроде такую же изменение потенциала, как для ионов, что определяются. При этом активность ионов, что мешают и определяются, уровне. То есть коэффициент селективности указывает на возможность работы электрода в присутствии ионов, которые мешают. Чем меньшее значение коэффициента селективности, тем с большей избирательностью по отношению к ионам, что определяются, в присутствии ионов, которые мешают, работает данный электрод.

Для изучения селективности электрода используют метод, который рекомендовано комиссией IUPAC. Соответственно этому методу готовят серию стандартных растворов иона, который определяется, на фоне постоянной концентрации иона, который мешает. Для ионоселективных электродов разных типов изучают влияние ионов, которые мешают, на какие указывает преподаватель.

**Выполнение работы.** Готовят 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор соли иона (используя точную навеску), что определяется, на фоне определенной концентрации иона, который мешает ( $\approx 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>). Из приготовленного раствора методом последовательного разведения готовят стандартные растворы  $1.0 \times 10^{-1} \div 1.0 \times 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Разведение в каждом случае выполняют раствором с определенной концентрацией ( $1.0 \times 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) иона, который мешает. Регистрируют зависимость ЭДС элемента, который составляется с ионоселективного электрода та электрода сравнения, от концентрации иона, который определяется, та строят градуировальный график зависимости  $E = f(-\lg c)$ .

Коэффициент селективности ион-селективного электрода по отношению до иона, который мешает вычисляют как отношение минимальной концентрации основного иона, при которой ЭДС не зависит от концентрации иона, который мешает, до концентрации иона, который мешает.

#### **Реактивы и оборудования**

рН-метр рН-121 или иономер ЕВ-74;

Нитрат-Селективный электрод;

Электрод хлоридсеребряный;

Магнитная мешалка;

Мерные колбы;

Стаканы вместительностью 50 см<sup>3</sup>;

Нитрат калия х.ч.;

Сульфат калия 1 моль/дм<sup>3</sup> раствор.

**Пример.** Для вычисления коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по отношению к сульфат-ионам готовят серию стандартных растворов калий нитрата на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Измеряют ЭДС элемента, который состоит из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения в каждом растворе. Строят градуировочный график (Рис. 12). Коэффициент селективности вычисляют по формуле:

$$K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = C_{NO_3^-} / \sqrt{C_{SO_4^{2-}}}$$

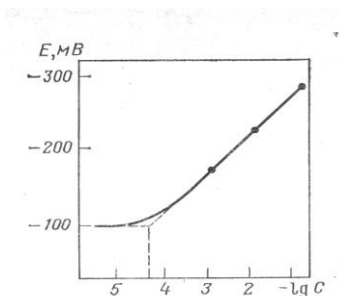


Рис. 1.12. Градуировочный график для нитрат-селективного электрода.

Для приведенного примера

$$K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-5} / (10^{-1})^{1/2} = 1.9 \times 10^{-4}$$

## Лабораторная работа 1.2

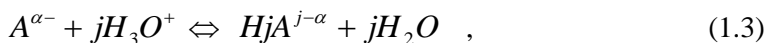
### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ ОСНОВАНИЙ БРЕНСТЕДА В РАСТВОРАХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (Метод Н.П. Комаря)

**Цель работы:** Освоить метод исследования процессов протонирования оснований Бренстеда в растворах фоновых электролитов.

Потенциометрический метод основывается на использовании законов действующих масс, сохранения заряда и начальной концентрации для равновесий протонирования  $A^{\alpha-} + jH^+ \rightleftharpoons H_jA^{j-\alpha}$ ,  $\beta_{H_j}$ . Принципиальная схема исследования процессов протонирования имеет следующий вид:

1. В широком интервале ионных сил измеряют смешанные константы протонирования  $\beta_{Hj}^*$ , которые являются произведениями термодинамической константы протонирования  $\beta_{Hj}$ , коэффициента активности не протонированной частицы  $f_A$  и величины, обратной к коэффициенту активности  $j$  – протонированной частицы ( $\varphi_{Hja}$ ).
2. Подбрав необходимую функциональную зависимость между смешанной константой протонирования и ионной силой, интерполируют эту зависимость и находят термодинамическую константу как свободный член интерполяционной формулы. Используя последнюю, вычисляют отношение коэффициентов активности.
3. Измеряют любым методом коэффициенты активности незаряженной частицы (методом распределения, растворимости и др.).
4. Имея коэффициенты активности незаряженной частицы, последовательно разделяют отношения коэффициентов активности на составные и, таким образом, получают коэффициенты активности отдельных частичек.
5. На всех перечисленных этапах полученные результаты обрабатывают с помощью методов математической статистики.

**Исследование** протонирования слабого основания  $A^{\alpha-}$  можно осуществить путем рН-потенциометрического титрования раствора  $X_{\alpha}A$  раствором сильной кислоты НУ или титрование раствора слабой кислоты  $H_{\alpha}A$  раствором сильного основания ХОН при постоянной ионной силе, которую создают добавками соли ХУ. При отсутствия процессов полимеризации и других осложнений учитывают равновесие (1.3):



где  $j = 1, 2, \dots$ ,  $\alpha, \alpha'$  ( $\alpha' > \alpha$  для случаев **образования** катионной кислоты  $H_{\alpha}A^{(\alpha'-\alpha)+}$ ).

Применяя к (1.3) законы действующих масс, **сохранение** заряда и **начальной** концентрации, получаем систему линейных **уравнений**:

$$\sum_{j=0}^{\alpha'} (\alpha - j - \bar{n}_i) (\varphi_{HjA} \cdot l^{-j} \cdot \beta_{Hj}) \cdot h_i^j = 0, \quad (1.4)$$

где  $\beta_{Hj}$  – общая константа j-й степени протонирования;  $\varphi_r = f_r^{-1}$  – обратные величины коэффициентов перехода активностей к равновесным концентрациям соответствующих частиц;  $l$  – активность воды при ионной силе данного фона;  $\bar{n}$  – функция Бьеррума, которая характеризует степень образования системы  $\bar{n}_i = (\varphi_H \cdot h_i - \varphi_{OH} \cdot K_w \cdot h_i^{-1} + X \cdot w_i \cdot v_i^{-1}) \cdot (A v_i^{-1})^{-1}$  (1.5)

При данной ионной силе измеряются непосредственно: начальная концентрация титранта ( $X^0$ ); начальная концентрация и объем кислоты, **который** титруется ( $A \text{ и } v^0$ ), активность ионов водорода и объем титранта в *i*-той точке титрования ( $h_i$  и  $w_i$ ) в интервале 25-75% оттитрованности данной степени ионизации.

Берут заранее измеренные величины  $\varphi_H$  и  $\varphi_{вон} K_w$ . Эти величины – **исходные** данные для расчетов. Полученными величинами являются **произведения**  $\beta_{Hj}^* = (\varphi_{HjA} f_A^{\alpha-j} \beta_{Hj})$ , которые **полагали** постоянными и оказались ими при  $I = \text{const}$  (см. табл.1). Каждый ряд **произведений**  $\beta_{Hj}^*$  включает коэффициент активности  $\varphi(H_\alpha A)$  нейтральной частицы. Активность ее определяют независимым методом, измеряя распределение между водной и **любой** другой фазами при **тех** самых ионных силах и средах, **которые** и при электрометрических измерениях. Термодинамические величины констант  $\beta_{Hj}$  получают экстраполяцией

$$\beta_{Hj} = \lim_{I \rightarrow 0} \beta_{Hj}^*$$

**Зная** величины  $\beta_{Hj}$ ,  $\varphi(H_\alpha A)$  и  $l$ , **вычисляют**  $\varphi_{HjA}$ .



Для примера ниже в таблицах.1.1 и 1.2 приведено исследования протонирования о-фталат-иона на фоне NaCl. В случае двухпротонного лиганда уравнение (1.3) будет иметь такой вид:

$$(\varphi_{HA^-} \cdot \beta_{Hj} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^{-1}) + \frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i - 1} (\varphi_{H_2A} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^2 \cdot \beta_2) = \frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i - 1} \cdot h_i^{-2}, \quad (1.6)$$

где **неизвестные**  $\beta_{H1}^* = (\varphi_{HA^-} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^{-1} \cdot \beta_{H1})$  и  $\beta_{H2}^* = (\varphi_{H_2A} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^2 \cdot \beta_{H2})$  получают при решении **уравнения** (1.6) методом наименьших квадратов.

**Изменение** ионной силы ( $\Delta I$ ) вдоль кривой титрования проверяют за формулой:

$$\Delta I = \frac{1}{2} \left\{ \varphi_H h_i - X_i + A_i \left( \frac{4 + \beta_{H1}^* h_i}{1 + \beta_{H1}^* h_i + \beta_{H2}^* h_i^2} \right) \right\} \quad (1.7)$$

При  $I = 0,1$  она **составляет** меньше чем 2% и, если учитывать, что точность измерений  $p\beta_{Hj} \cong 0,01$  лог. од., то им можно пренебречь. При  $I > 0,1$  заданная ионная сила **практически не меняется**.

Величину  $\varphi_{H_2A}$  определяют, измеряя растворимость кислоты в солевых и бессолевых растворах.

При **общем** рассмотрении **уравнений** для растворимости  $H_2A$  получим выражение для  $[H_2A]_I$  при ионной силе  $I$ :

$$[H_2A]_I = \{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_I = \frac{2L_1 \varphi_H h_I}{(\beta_{H1} / \beta_{H2} h^{-1} + 2)} = q_I,$$

в **котором**  $L_I$  – растворимость слабой кислоты в моль/л;  $\beta_{H1}^*$  и  $\beta_{H2}^*$  берутся **из** электрометрических измерений при данной ионной силе ( $I$ ). При **отсутствии** электролита

$$\{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_0 = \frac{2L_0 - \varphi_H h}{(\beta_{H1} / \beta_{H2} \cdot h^{-1} + 2)} = q_0.$$

**Считаем**, что  $\{\varphi_{H_2A}\}_0 \equiv 1$ , а  $\varphi_H$  рассчитываем за приближенным **уравнением** Дебая-Хюккеля, а  $a = 9 \text{ \AA}$ ,  $\lg \varphi_H =$

$$\frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 0.3291a\sqrt{I}}.$$

Ионную силу  $I$  насыщенного раствора кислоты приближенно **вычисляем** за формулой (1.7). Тогда при данной ионной силе  $I$

$$\{\varphi_{H_2A}\}_I = \frac{\{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_I}{(H_2A)_0} = \frac{q_1}{q_0}, \quad (1.8)$$

так как в насыщенном растворе слабого электролита  $(H_2A)_I = (H_2A)_0 = \text{const.}$

**В таблице 2** приведенные **результата** измерений  $\varphi_{H_2A}$ ,  $\beta_{Hj}^*$ , их дисперсии и их **число** измерений, а также **значение** -  $\lg \beta_{Hj}^* = p\beta_{Hj}^*$ ,  $\varphi_{HA}$ - и  $\varphi_{A2}$ ..

Для интерполяционных расчетов по экспериментальным данным с учетом их дисперсий строится функция зависимости -  $p\beta_{Hj}^*$  от  $\sqrt{I}$  (аналогично  $\lg\varphi_{H_2A}$  от  $I$ ). Функция с известной нам точностью приближает экспериментальные данные и строится в виде **конечной** суммы ортогональных полиномов. Экстраполият за полиномом, которые получаем, значительно зависит от точности измерения величины -  $\beta_{Hj}^*$  при малых ионных силах. Поэтому мы используем литературные данные ( $p\beta_{H1} = -5,408$  и  $p\beta_{H2} = -8,358$ ), полученные измерениями в цепи без переноса.

### АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ

В данном примере используют дважды перегонимую воду, очищенную кипячением от  $CO_2$  и других газов.

о-Фталевую кислоту готовят растворением фталевого ангидрида (о.ч.) в воде и следующей перекристаллизацией ( 2-3 раза) из теплой воды. Чистоту проверяют за температурой плавления ( $193^0C$ ), идентичности УФ-спектров и растворимости  $\{L_0 = (8,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}\}$  при следующих перекристаллизациях. Растворы щелочи готовят из насыщенного раствора (NaOH).

Натрий хлорид (х.ч.) перекристализовывают из воды. Нейтральность растворов соли проверяют за феноловым красным.

Активность ионов Гидрогена  $h_i$  вычисляют за измерениями ЭДС. цепи при  $25,0 \pm 0,1^0C$ :

Стекланный электрод	$\begin{array}{c} (HA + XY) + (XOH + XY) \\ \begin{array}{ccc} \overset{0}{A} &   \overset{0}{I}   & \overset{0}{X} & \overset{0}{I - X} \end{array} \end{array}$			KCl нас.	$Hg_2Cl_2, Hg$
---------------------	---	--	--	----------	----------------

Нуль-инструментом выступает лабораторный pH-метр чувствительностью 0,1 мВ. Цепь градуируем перед каждым титрованием за стандартными буферными растворами.

Для определения растворимости  $L_1$  гетерогенную смесь (небольшой избыток кристаллов кислоты и солевой (или бессолевой) раствор) встряхиваем механически приблизительно 8 часов при  $25,0 \pm 10^\circ\text{C}$ . Потом растворы выдерживают в водном термостате на протяжении 4 часов при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Растворимость кислоты определяют титрованием стандартным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Таблица 1 1 Титрование в-фталевой кислоты раствором NaOH [5]  $[A]=6,015 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[X]=1,504 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $I=0,10$  (NaCl);  $V^\circ=25,02 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>;  $\varphi_H=1,175$ ;  $l=0,9968$

i	$w_i \cdot 10^{-3}$	pH <sub>i</sub>	$\bar{n}_i$	$\pm \Delta_i$	$\Delta I_i \cdot 10^5$
1.	2.0	2.796	0.5369	-1861	186
2.	2.3	2.825	0.5486	-2561	175
3.	2.3	2.853	0.2340	-1260	166
4.	2.9	2.879	0.5775	-1416	157
5.	3.2	2.907	0.5924	853	147
6.	3.5	2.934	0.6087	-1189	139
7.	3.8	2.966	0.6228	622	131
8.	4.1	2.944	0.6400	-17	122
9.	4.4	3.023	0.6573	-600	115
10.	4.7	3.056	0.6734	277	107
11.	5.0	3.089	0.6904	603	100
12.	5.3	3.124	0.7073	1281	94
13.	5.6	3.159	0.7252	1320	86
14.	5.9	3.198	0.7424	2598	81
15.	6.2	3.236	0.7609	2439	75
16.	6.5	3.278	0.7791	3344	70
17.	11.6	4.397	1.1706	-2361	-35
18.	11.9	4.458	1.1991	-374	-33

19.	12.9	4.52	1.2278	-205	-39
20.	12.5	4.58	1.2567	-39	-41
21.	12.8	4.638	1.2858	240	-43
22.	13.1	4.694	1.3150	202	-36
23.	13.4	4.749	1.3443	-30	-46
24.	13.7	4.799	1.3738	670	-46
25.	14.0	4.851	1.4032	577	-47
26.	14.3	4.900	1.4328	-1049	-47
27.	14.6	4.953	1.4623	414	-48
28.	14.9	5.002	1.4920	738	-48
29.	15.2	5.051	1.5216	1098	-48
30.	15.5	5.104	1.5513	598	-46
31.	15.8	5.157	1.5810	301	-43
32.	16.1	5.212	1.6107	-189	-40
33.	16.4	5.270	1.6405	-1011	-36
34.	16.7	5.328	1.6703	-1307	-30

Нормальные уравнения:  $34 \times \beta_{H1}^* - 2,7751 \times 10^{-2} \times \beta_{H2}^* = 1,8528 \cdot 10^6$

$$-2,7751 \times 10^{-2} \times \beta_{H2}^* + 5,3156 \times 10^{-5} \times \beta_{H2}^* = 2,895 \times 10^{-2}$$

$$\beta_{H2}^* = 5,868 \times 10^7 \times \bar{s} \quad \beta_{H2}^* = 2,76 \times 10^5$$

Обратная матрица  $A^{-1} = \begin{pmatrix} 5,125 \cdot 10^{-2} & 26,7556 \\ 26,7556 & 3,2781 \cdot 10^4 \end{pmatrix}$

$$\lg \beta_{H1} = 5,010 \times \bar{s} \quad \lg \beta_{H1} = 3,4 \times 10^{-3}$$

$$\lg \beta_{H2} = 7,769 \cdot \bar{s} \quad \lg \beta_{H2} = 4,7 \cdot 10^{-3} \quad s \times 2\varphi = 2,3 \times 10^6$$

Система о-фталевая кислота – H<sub>2</sub>O – NaCl

I	$\varphi_{H_2A}$	$S^2_{\varphi} \cdot 10^6$	n	$\beta^*_{H_2I} \cdot 10^{-7}$	$S^2_{\beta^*H_2} \cdot 10^{-10}$	$-p\beta^*_{H_2}$	n	$\varphi_A$	$\beta^*_{HI} \cdot 10^{-5}$	$S^2_{\beta^*HI} \cdot 10^{-4}$	$-p\beta^*_{HI}$	$\varphi_{HA}$
0.05	0.962	10.0	3	7.76	7.3	7.911	34	2.83	1.23	25.4	5.107	0.36
0.10	0.923	10.0	3	5.87	7.6	7.760	34	3.58	1.024	11.9	5.010	1.43
0.15	0.910	-		4.82	18.3	7.683	34	4.31	0.919	34.6	4.963	-
0.20	0.878	10.0	3	4.11	11.0	7.613	34	4.87	0.824	23.2	4.916	1.557
0.30	0.835	9.5	3	3.13	7.7	7.497	28	6.08	0.690	19.7	4.839	1.64
0.40	0.796	2.0	3	2.53	14.5	7.403	33	7.18	0.630	48.9	4.799	1.77
0.50	0.778	49.0	3	2.20	7.0	7.342	34	8.06	0.538	26.6	4.731	1.79
0.60	0.743	13.0	3	2.18	10.1	7.330	35	-	0.555	37.1	4.744	1.89
0.70	0.692	41.5	3	1.25	3.4	7.096	33	-	0.427	22.9	4.621	-
0.80	0.681	13.0	4	1.37	1.4	7.136	35	11.3	0.409	7.7	4.612	1.88
0.90	0.654	13.0	3	1.27	1.3	7.104	35	-	0.394	7.51	4.595	-
1.00	0.622	28.0	3	0.981	1.9	6.992	34	14.5	0.342	12.3	4.534	1.93
1.20	0.582	11.6	3	0.893	2.2	6.951	35	14.9	0.327	16.4	4.515	1.90
1.50	0.531	33.0	4	0.654	1.5	6.816	35	18.5	0.273	15.6	4.436	-
1.70	0.492	23.0	3	0.545	0.7	6.636	35	20.6	0.245	8.1	4.389	1.97
2.00	0.415	22.7	4	0.389	0.4	6.589	35	24.3	0.192	4.9	4.283	-
2.20	0.391	7.0	3	0.324	0.3	6.511	35	-	0.183	4.2	4.262	1.97
2.50	0.329	9.0	3	0.257	0.3	6.402	35	29.1	0.159	6.6	4.20	1.81

2.70	0.317	33.0	4	0.251	0.2	6.392	35	28.8	0.151	4.2	4.176	-
3.00	0.266	21.0	4	0.144	0.1	6.150	35	-	0.133	1.7	4.124	-
3.50	0.218	19.0	4	0.135	0.1	6.130	35	-	0.111	1.9	4.041	1.60
4.00	0.174	6.0	4	0.109	0.1	6.037	35	36.4	0.092	1.2	3.964	1.31

Интерполяционные полиномы для расчетов:

$$p\beta^*_{H1} = -(5.389 \pm 0.022) + (1.364 \pm 0.120) \times \sqrt{I} - (1.001 \pm 0.022) \times I + (0.562 \pm 0.151) \times I \times \sqrt{I} - (0.113 \pm 0.035) \times I^2;$$

$$p\beta^*_{H2} = - (8.381 \pm 0.037) + (2.517 \pm 0.233) \times \sqrt{I} - (2.319 \pm 0.439) \times I + (1.470 \pm 0.032) \times I \times \sqrt{I} - (0.322 \pm 0.7) \times I^2;$$

$$p\varphi_{H2A} = (0.0208 \pm 0.0031) + (0.1816 \pm 0.0037) \times I.$$

Для вычисления коэффициента активности о-фталат-иона при  $0 < I < 4,0$  можно использовать уравнение Дебая-Хюккеля в трехпараметрической форме

$$\lg \varphi_A = \frac{4A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{Ia}} - b \cdot I - cI^{3/2},$$

в котором  $A = 0,5115$ ;  $B = 0,3291$ ;  $a=2,53$ ;  $b = 4.6 \cdot 10^{-2}$ ;  $c = 1.86 \cdot 10^{-2}$ .

#### 1.1.4. Лабораторная работа № 1.3 Определение массовой доли нитрат-ионов в меласе потенциометрическим методом

Цель работы: 1. Усвоить принципы и технику прямых потенциометрических измерений.

2. Определить содержащее нитрат-ионов в мелясі.

##### 1. Общие сведения

Методика предназначена для измерения нитрат-ионов в меласе (в перерасчете на  $\text{NO}_3^-$ ) при массовой доле от 0.01% до 2.0%.

Продолжительность анализа 10 мин.

2. Нормы и характеристики погрешности измерений

Методика позволяет измерить нитрат-ионы с суммарной погрешностью  $\pm 12\%$  при доверительной вероятности 0.95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

Весы лабораторные марки АДВ-200 или весы другого типа за ГОСТ 24104-80Э.

Набор гирь Г-2-210 за ГОСТ 7328-82Э

Иономер ЭВ-74 (или другой марки) или рН-метр

Электрод хлоридсеребряный ЕВЛ-1М4

Электрод нитрат-селективный  $\text{NO}_3^-$ ISE

Стакан В-1-50ТС за ГОСТ 25336-82

Колба 2-50-2 или (2-100-2); за ГОСТ 1770-74

Калий азотнокислый за ГОСТ 4217-77, хч, растворы с молярной концентрацией 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 моль/дм<sup>3</sup>.

Калий хлористый за ГОСТ 4234-77, хч

Вода дистиллирована за ГОСТ 6709-72

4.Метод измерения

Принцип метода потенциометрический. Анализ базируется на измерении ЭДС в растворе, который исследуется с нитрат-селективным электродом.

5.Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории, включая правила безопасной работы с кислотами, щелочами, токсичными соединениями. Необходимо строго выполнять правила

технической эксплуатации электроизмерительных приборов. Студент должен пройти инструктаж о правилах работы в химической лаборатории.

#### 6. Требования к квалификации оператора (лаборанта)

К выполнению измерений допускаются студенты, которые отвечают требованиям к квалификации оператора согласно ГОСТ успешно сдали «допуск» преподавателю.

#### 7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдаются таких условий:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха не больше 80 %;
- напряжение в электрической сети  $220(20) \text{ В}$  при частоте тока  $50(1) \text{ Гц}$ ;

#### 8. Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка новых электродов к работе и замена таких, что вышли из порядка.

$\text{NO}_3$ - селективные электроды сохраняют в сухом виде за комнатной температуры. Твердоконтактный электрод (типа  $\text{NO}_3$  - ISE) перед вводом в эксплуатацию вымачивают в растворе  $\text{KNO}_3$  ( $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ ) на протяжении 2-3 часов и промывают 2-3 раза дистиллированной водой.

При потере чувствительности индикаторным электродом наклон градуировальной характеристики (параметр  $k$ ) уменьшается. При значениях  $k < 0.040$  электрод рекомендуется заменить новым. Электрод сравнения (типа ЭВЛ-1М4) промыть изнутри дистиллированной водой, предварительно удалив резиновую пробку или сдвинув вниз резиновое кольцо. Заполнить электрод насыщенным раствором  $\text{KCl}$  и оставить его в вертикальном положении на 48 часов в растворе  $\text{KCl}$ .

Чтобы предотвратить образование кристаллов  $\text{KCl}$  в пустоте электрода сравнения, при работе следите, чтобы электролитический ключ находился в растворе, а уровень раствора  $\text{KCl}$  в электроде был выше уровня раствора, который анализируется в воротничке. При работе отверстие для заливания раствора  $\text{KCl}$  должен быть открытым, а в перерывах между измерениями, а также при хранении это отверстие должен быть закрытым. При образовании кристаллов в пустоте электрода сравнения или при разведении насыщенного раствора  $\text{KCl}$  вследствие попадания в середину



растворов, которые анализируются, пустоту электрода надо промыть дистиллированной водой и залить новую порцию насыщенного раствора KCl.

При продолжительном хранении электрода сравнения пустоту отмывают дистиллированной водой от KCl. Сохраняют в сухом виде.

8.2. Комплекс для измерения собирают соответственно схемы.

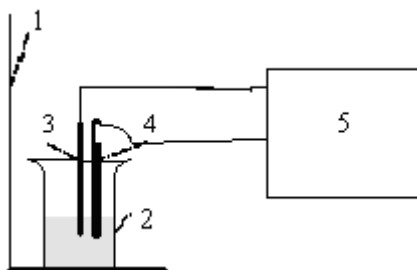


Рис. 1.13. Схема измерительного комплекса

1 - штатив, 2 – ячейка для измерения, 3 -  $\text{NO}_3^-$ -селективный электрод, 4 - электрод сравнения, 5 – иономер.

### 8.3 Градуировка цепи измерения.

Для градуировки измерительной цепи используют **четыре** раствора нитрата калия с концентрациями  $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-2}$  и  $1.0 \times 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, которые получают последовательными разведениями. Градуирования проводят последовательно от разбавленного раствора **к** концентрированному. Проверку градуировки проводят за **двумя** растворами  $1.0 \times 10^{-4}$  и  $1.0 \times 10^{-1}$  моль/л.

Перед градуировочными измерениями электроды промывают 2-3 раза дистиллированной водой, а непосредственно перед измерением ЭДС каждого раствора промывают один раз этим раствором. Процедура промывки электродов включает заполнение ячейки ( стакана) водой или раствором, погружение электродов в жидкость и выдерживание их на протяжении 10-15с.

Результаты градуирования сводят в таблицу.

Таблица 1. Форма записи результатов градуирования

Дата	Концентрация градуировочного раствора	ЭДС ( $E_i$ ), В
	$1.0 \times 10^{-4}$	
	$1.0 \times 10^{-3}$	
	$1.0 \times 10^{-2}$	
	$1.0 \times 10^{-1}$	

Градуировочную зависимость вида (1.9) вычисляют по измерительным значениям ЭДС ( $E_i$ ) для концентраций  $C_i$ .

$$E_i = E_0 + k \times \lg C_i(\text{KNO}_3), \quad (1.9)$$

где  $E_0$ ,  $k$  - параметры градуирования. Зависимость (1) в виде графика можно вывести на экран монитора.

#### 9. Выполнение измерений.

Навеску меласы массой 5г (или 10 г) (результат измерения массы записывают до второго знака) растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу вместительностью 50 см<sup>3</sup> (или 100 см<sup>3</sup>), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают

Полученным раствором промывают электроды, заполняют раствором ячейку и измеряют значение ЭДС.

#### 10. Обработка и оформления результатов измерений

Массовую долю  $\omega$ ), нитрат-иона в меласе вычисляют по формуле

$$\omega(\text{NO}_3^-) = \frac{10^{(E_i - E_0)/k} \cdot V \cdot M}{m} \cdot 100\%, \quad (1.10)$$

где  $m$  - масса навески меласы, г;  $V$  - вместительность мерной колбы, мл;

$M$  - молярная масса нитрат-иона,  $M = 62$  г/моль;

#### 11. Контроль погрешности измерений

Проверка правильности методики проводят по ГОСТ 14351 и ГОСТ 25555.5. Оперативный контроль осуществляется по расхождению между параллельными измерениями.

За результат измерения массовой доли нитрат-ионов в меласе в перерасчете на  $\text{NO}_3^-$  берут среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, абсолютное отклонение между которыми не превышает значения допустимого отклонения, которое равняется  $0.12 \cdot \omega \%$

## Литература к разделу 1.1

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. т.2., М: Высшая школа, 1996. - 461с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. т.2. М. Высшая школа, 1989 - 384 с.
3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев Н.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. – 592с.
4. Комарь Н.П. Измерение параметров равновесий в растворах. – Ж. аналит. химии, 1975, т.30, №3, с. 421-442
5. Комарь Н.П., Мельник В.В., Козаченко А.Г. Протонизация азелаинат – иона в растворах NaCl. – Ж. физ. химии, 1972 т.46, №5, с.1615-1617.

## 1.2. Кулонометрический метод ( Лобойченко В.М.)

### 1.2.3. Теоретические основы метода

Кулонометрический анализ относится к группы электрохимических методов и есть абсолютным. Среди монографической литературы отметим [1 - 3]. Метод позволяет судить о содержимом вещества, которые определяют в растворе, путем измерения количества электричества, необходимого для полного преобразования компонента при его электролитическом восстановлении (окислении) при условии 100 %-го выхода по току (эффективности тока генерации). Величины, которые легко подвергаются измерению, и относительная простота аппаратуры делают этот метод одним из удобных для применения в практике аналитических лабораторий [4]. Разновидность метода – кулонометрическое титрование - способ проведения определений без предварительного приготовления растворов-титрантов. Кулонометрии присущи высокая правильность, воспроизводимость и малая погрешность анализа.

При электролизе (электрохимическом разложении) растворов органических и особенно неорганических веществ нередкие случаи, когда на электроде электрохимической ячейки протекает только одна реакция. Если электролиз проводят в условиях, когда смешивание катодных и анодные продуктов исключены, то все количество электричества, которое прошло сквозь раствор в процессе электролиза, тратится только на окисление (анодная реакция) или восстановление (катодная реакция) одного вещества. Измерив количество электричества, израсходованного во время протекания реакции до полного разложения реагирующего вещества, можно определить содержимое этого вещества, основываясь на известных законах электролиза.

Единица количества электричества - кулон (Кл) и дала название методу анализа - кулонометрия.

Соотношение между количеством электричества и массой вещества, которая превратилась на протяжении электролиза, установлено законом Фарадея:

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F}, \quad (1.11)$$

где  $m$  - масса вещества, которое прореагировало (то, что определяют), г;  $M$  - его молярная масса, г/моль;  $I$  - сила тока в цепи, А;  $t$  - время электролиза, с;  $I \times t = Q$  - Количество электричества, А.×сек = Кл;  $n$  - число электронов, которые принимают участие в реакции с 1 молекулой вещества, которую определяют;  $F$  - постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

Различают электролиз при контролируемом потенциале и электролиз при контролируемой силе тока. Первый есть прямым, второй может быть прямым и косвенным кулонометрическим методом.

При прямом электролизе вещество, которое определяют, реагирует на электродах, в косвенном методе вещество, которые определяют, реагирует с продуктами электролитического разложения специально подобранного вещества (с электролитически генерированным реагентом).

Электролиз при контролируемом потенциале называют также прямой потенциостатической кулонометрией. Прямой электролиз при контролируемой силе тока - прямой амперостатической кулонометрией, косвенный электролиз при контролируемой силе тока - кулонометрическим титрованием (косвенная амперостатическая кулонометрия).

Как прямая кулонометрия, так и кулонометрическое титрование находят широкое применение в аналитической практике определения неорганических веществ. Возможное определение элементов всех групп периодической системы Менделеева. Кулонометрическое титрования используют при анализе органических соединений.

Кулонометрию также используют при анализе газов, тонких металлических покрытий, для определения растворимости, исследование кинетики химических реакций и определения продуктов, которые образуются при этом, установление строения комплексных соединений и т.д.

### **1.2.2. Теоретические основы электрохимического окисления (восстановления) в методе потенциостатической кулонометрии**

В методе потенциостатической кулонометрии собирают электролитическую ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Используют инертные (платиновые, серебряные,

графитовые) электроды. Электрод, расположенный в электродном пространстве, которое содержит определяемое вещество, называют рабочим электродом. На рабочем электроде проходит электрохимическая реакция окисления (или восстановления) вещества, концентрацию которой определяют. Второй электрод - это вспомогательный электрод. Для определения и контроля потенциала рабочего электрода служит электрод сравнения, которое не поляризуется; - им может быть любой известный электрод сравнения - каломельный, хлоридсеребряный и др. На протяжении электролиза с помощью специального устройства контролируют потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения так, чтобы его значение на протяжении всего электролиза оставалось постоянным. Для перемешивания раствора служит, например, магнитная мешалка [4].

**Значение** потенциала рабочего электрода, которое **надо** задать для определения вещества, можно оценить разными **образами**.

Электродный потенциал  $E$  для любой концентрации электродоактивных веществ можно вычислить с помощью уравнения Нернста, записанного в форме:

$$E_{Ox/Red} = E^{0*} + R \times T / (n \times F) \times \ln(Cox/Cred), \quad (1.12)$$

$E^{0*}$  - формальный редокс потенциал системы.

На практике для проведения электролиза потенциал рабочего электрода устанавливают больше отрицательным (при восстановлении) или больше положительным (при окислении) относительно формального значения потенциала. Величина сдвига  $\Delta E$  определяется желательной степенью окончания электрохимического преобразования вещества. В этом случае сила тока, который протекает при электролизе в стационарных условиях, определяется уравнением:

$$I = I_{\partial. np} \times [1 - \exp(n \times F / (R \times T) \times \Delta E)] \quad (1.13)$$

$I_{\partial. np}$  - сила предельного тока, который может быть получен при данной концентрации вещества в случае диффузного контроля скорости переноса вещества к электроду.

Можно вести электролиз на **предельной** силе **тока**. Поскольку сила **предельного тока** пропорциональная концентрации, то по мере протекания электролиза сила **тока, который** регистрируется, будет падать ( $E = \text{const}$  по условию) согласно

уменьшению концентрации вещества в растворе. Падение силы тока описывается уравнением:

$$I = I_{\tau=00} \times \exp(-kt) \quad (1.14)$$

$I_{\tau=00}$  - сила тока в начальный момент времени электролиза, А;  $k$  - константа;  $t$  - время, которое прошло от начала электролиза к моменту измерения тока, с.

Уравнение (4) позволяет вычислить время электролиза, необходимое для разложения анализируемого вещества с любой полнотой, если известно константу  $k$ .

Значение  $k$  зависит от коэффициента диффузии электроактивного вещества  $D$ , площади поверхности рабочего электрода  $S$ , объема анализируемого раствора  $V$  и толщины диффузного пласта  $\delta$ , по уравнению  $k = DS/(V\delta)$ .

В полулогарифмических координатах эта зависимость имеет вид прямой линии. К сожалению, отсутствие точных значений  $D$ ,  $\delta$  позволяет оценить  $k$  лишь с точностью до порядка. В связи с этим практически электролиз в потенциостатической кулонометрии не доводят до конца, а прекращают при уменьшении силы тока к значению, которое может обеспечить желательную точность измерения содержимого вещества в пробе, которую анализируют.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что метод потенциостатической кулонометрии удобно применять главным образом для определения миллиграммовых количеств (5 - 200 мг). Возможное в отдельных случаях использование его и на уровне микрограммовых количеств.

Погрешность определения составляет 0.01 – 3.0 % и зависит больше от аппаратуры, которую используют, и квалификации исполнителя, чем от интервала концентраций. Время электролиза для проведения одного определения - от нескольких минут до часа.

### **1.2.3. Лабораторная работа 1.4 Определение концентрации йодид- и бромид – ионов при совместному присутствию методом прямой потенциостатической кулонометрии на Pt электродах [5]**

Цель работы:

1. Освоить принцип и технику прямых кулонометрических определений при постоянном потенциале.

2. Определить концентрацию йодид – и (или) бромид – ионов в модельном растворе.

3. Ознакомиться с работой потенциостата, кулонметра, ячейки с платиновыми электродами.

Предварительные сведения.

На рис. 1.14 представлены зависимости накопленного количества электричества от времени электролиза для растворов KI и KBr. При определении йодида величина остаточного накопления совпадает с аналогичной характеристикой для “холостого” опыта ( $\Delta Q \approx 0.4 - 0.5$  мКл/мин). При определении бромиды эти величины не одинаковые через частичное дальнейшее окисление  $Br_2$ . Окисление йодида проходит в два раза скорее чем бромиды.

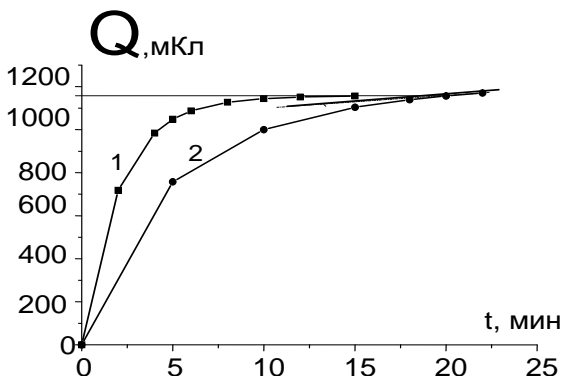


Рис. 1.14 Зависимость количества электричества  $Q(t)$  для растворов KI (1) и KBr (2) соответственно при потенциалах 0.75 В и 1.10 В относительно насыщенного хлорид- серебряного электрода.

#### 1. Общие сведения

Йодиды и бромиды довольно часто одновременно присутствуют в естественных объектах. Эта методика позволяет провести их селективное определение в диапазоне от  $1 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $3 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для йодид - ионов и от  $1.5 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $3 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для бромид – ионов как при совместному присутствию, так и отдельно.

Определение концентрации йодид- и бромид-ионов в природной воде выполняют методом прямой кулонометрии с использованием платиновых электродов.



Количественное определение концентрации галогенидов проводят по уравнению закона Фарадея (1.15), измеряя количество электричества, которое прошло сквозь раствор при электрохимическом окислении или восстановлении в течение определенного времени при 0.75 В или 1.10 В.

$$Q = n_e \times C_o \times F \times V \quad j = 1...m \quad (1.15)$$

Q — количество электричества, измеренное при *i*-м значении потенциала индикаторного электрода, Кл; F — постоянная Фарадея, F = 96484,56 Кл/моль; V — объем раствора в ячейке, дм<sup>3</sup>;  $n_{ej}$  — число электронов в уравнении электрохимической реакции на индикаторном электроде с участием иона, который определяют  $M_j^{\mu \square +} + ne^- = M_j^{\mu \square \square}$ ;  $C_o$  — концентрация компонента, которую находят, в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

На поверхности платины происходит сорбция галогенов и некоторых других веществ [6]. Поэтому перед каждым определением нужно проводить подготовку поверхности электродов для электрохимического окисления, которая предусматривает последовательное химическое восстановление и электрохимическое окисление веществ, которые мешают, на поверхности платинового электрода.

Определению мешают ионы Феруму (11), *цианид – ионы*. УСТРАНЕНИЕ заважающего влияния указанных ионов в этом варианте методики не рассматривается

## 2. Нормы и характеристики погрешности измерений

Погрешности измерений для иодид и бромид-ионов должны отвечать требованиям, указанным в ДСТУ ГОСТ 27384:2005

3. Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерительной техники и другие технические средства:

- весы лабораторные общего назначения 2-го класса по ГОСТ 24104-88 с НМВ не более 200 г и с пределом допустимой погрешности не более  $\pm 0,5$  мг;
- весы лабораторные общего назначения 4-го класса по ГОСТ 24104-88 с НМВ не более 500 г и с пределом допустимой погрешности не более  $\pm 50$  мг;
- мешалка электромагнитная типа ММЗМ или аналогичная;

- стаканы химические термостойкие вместительностью 100, 150, 250 см<sup>3</sup>;
- часовое стекло диаметром от 50 мм до 55 мм;
- колбы мерные вместительностью 50, 100, 250, 500 см<sup>3</sup> согласно ГОСТ 1770 ;
- цилиндры мерные вместительностью 10, 25, 50 см<sup>3</sup> согласно ГОСТ 1770;
- секундомер согласно ТУ 25-07.1894.003-90;
- шпатель;
- термометр стеклянный ТЛ-6 с ценой деления 1°С с диапазоном измерения температур от 00С до 130<sup>0</sup>С согласно ГОСТ 215-73 или аналогичный;
- электрохимическая ячейка;
- платиновый пластинчатый электрод ( $S \sim 2.25 \text{ см}^2$ );
- платиновый сетчатый электрод ( $S \sim 75 \text{ см}^2$ );
- капсула для вспомогательного электрода сравнения;
- сосуд Дьюара с жидким азотом (азот сжатый согласно ГОСТ 9293);
- фильтры беззольные «синяя лента» согласно ТУ 6-09-1668;
- хлоридсеребряный электрод;
- стеклянные палочки;
- пипетки вместительностью 2, 5, 10, 20, 25, 50 см<sup>3</sup> согласно ГОСТ 29277;
- бюретка вместительностью 100 см<sup>3</sup> согласно ГОСТ 29251;
- потенциостат П-5848;
- прибор комбинированный цифровой ИЦ 4300;
- термостат с регулятором температуры;
- интегратор кулонометрический ИПТ-1;
- груши резиновые для пипеток;
- делительные воронки вместительностью 0,5, 2 дм<sup>3</sup>, согласно ГОСТ 25336;
- колбы конические вместительностью 100, 250 см<sup>3</sup> согласно ГОСТ 25336;
- бромид калия, осч 3-4 ТУ-6-09-476-76 ,
- кислота нитратная согласно ГОСТ 701- 89, разбавленная 1 :1;

- вода бидистиллированная, чистоту которой контролируют по электропроводности;
- вода бидистиллированная, насыщенная газообразным азотом;
- йодид калия, чда ГОСТ 4232-74;
- перхлоратная кислота, хч согласно ТУ 6-09-2878-84, разбавленная, 1 моль/дм<sup>3</sup>, 0.1 моль/дм<sup>3</sup>;
- четыреххлористый углерод, хч согласно ГОСТ 20288-74;
- гидроксид кальция, чда согласно ГОСТ 9262-77, насыщенный раствор;
- йод кристаллический, чда согласно ГОСТ 4159-79.

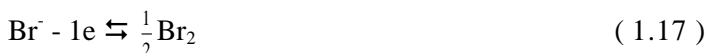
3.2 Разрешается использование других средств измерительной техники (СИТ), метрологические характеристики которых не хуже, чем указанные в 2.1.

#### 4. Метод измерения

Определения проводят в электрохимической ячейке, как рабочий используют сетчатый платиновый электрод, как вспомогательный – пластинчатый платиновый электрод. Электрохимическое окисление проводят в среде 0.1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратной кислоты относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (НХСЭС).

Методика основана на кулонометрическом определении йодидов при потенциале рабочего электрода  $U = 0.75$  В, экстракционном удалении йода, который образовался, и кулонометрическом определении бромидов при 1.10 В относительно НХСЭС.

При 0.75 В на платиновых электродах происходит электрохимическое окисление йодид – ионов к йоду (1), а при 1.1 В – бромид – ионов к брому (2) [5]:



#### 5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений соблюдаются такие требования:

- помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудована местной приливно – вытяжной вентиляцией;
- в помещении, в котором проводятся измерения, запрещено курить;
- при работе с концентрированными кислотами **запрещено** работать без вытяжного шкафа или при отсутствии приливно – вытяжной вентиляции.
- при работе с электроприборами должны соблюдаться правила работы с электроприборами.

#### 6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые отвечают требованиям к квалификации оператора согласно ГОСТ и успешно сдали «допуск» преподавателю

#### 7 Условия измерений

7.1 При **выполнении** измерений **соблюдаются следующих** условия:

- температура окружающего воздуха от 15 °C до 28 °C;
- относительная влажность окружающего воздуха от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление от 84 кПа до 106.7 кПа ( от 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.).

#### 8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1. Готовят раствор йодида калия,  $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ , таким образом: навеску йодида калия массой 16.601 г растворяют в бидистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу вместительностью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор сохраняют в темном месте. Растворы с меньшей концентрацией готовят путем разведения этого раствора.

8.2 Готовят раствор бромида калия,  $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ , таким образом: навеску бромида калия массой 11.900 г растворяют в бидистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу вместительностью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор сохраняют в темном месте. Растворы с меньшей концентрацией готовят путем разведения этого раствора.

8.3 Готовят очищенный четыреххлористый углерод, который используют при определении йодидов и бромидов для удаления мешающих примесей: навеску близко 0.20 - 0.25 г  $I_2$  растворяют в 1  $dm^3$   $CCl_4$ ; промывают 100  $cm^3$  этого раствора 3 - 4 порциями раствора 0.1 моль/ $dm^3$  перхлоратной кислоты на протяжении 5 мин, из соотношения 1:1, потом промывают 2 - 3 порциями бидистиллированной воды на протяжении того же времени и в том же соотношении. Далее промывают насыщенным раствором  $Ca(OH)_2$  на протяжении 5 мин, из співвідношення 1 : 1. Водную фазу постоянно сливают. Фильтруют органическую фазу через бумажный фильтр и промывают последовательно бидистиллированной водой и двумя порциями 0.1 моль/ $dm^3$  раствора перхлоратной кислоты, из соотношения 1 : 1.

8.4 Включают каждый прибор согласно его инструкции по эксплуатации.

8.5 Перед **каждым** электрохимическим окислением раствора, **которые** анализируют, проводят **очищение** электродов **следующим** образом:

8.5.1 При определении йодид - ионов последовательно **выполняют** такие операции:

- Погружают рабочий электрод в 0.02 моль/ $dm^3$  раствор **KI**. **Через** 5 мин всполаскивают электрод бидистиллированной водой.

- Погружают рабочий и вспомогательный электроды в раствор  $HNO_3$ . **Через** 5 мин всполаскивают электроды бидистиллированной водой

- Собирают электрохимическую ячейку, и проводят электролиз 1.0 моль/ $dm^3$  раствора  $HClO_4$  на протяжении 15 мин при потенциале рабочего электроду  $U = 0.75$  В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (НХСЭС).

8.4.2 При определении бромид - ионов последовательно выполняют такие операции.

- Погружают рабочий электрод в 0.02 моль/ $dm^3$  раствор **KI**. **Через** 5 мин ополаскивают электрод бидистиллированной водой.

- Погружают рабочий и вспомогательный электроды в раствор  $HNO_3$ . **Через** 5 мин ополаскивают электроды бидистиллированной водой.

- Собирают электрохимическую ячейку, и проводят электролиз 1.0 моль/дм<sup>3</sup> раствора HClO<sub>4</sub> на протяжении 15 мин при потенциале рабочего электрода  $U = 1.10$  В относительно НХСЭ.

#### 9 Выполнение измерений

Проводят 2 параллельных измерения. Для определения концентрации йодид - и бромид - ионов выполняют следующие операции:

9.1 Отбирают пипеткой аликвоты (5 - 25 см<sup>3</sup>)  $1 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора йодида калия и (5 - 25 см<sup>3</sup>)  $2 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора бромид калия в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратной кислоты, доводят до метки бидистиллизованной водой, через которую пропускали газообразный азот, перемешивают. Аликвоту этого раствора ( $V_{\text{яч}} = 60-80$  см<sup>3</sup>) с помощью бюретки вносят в электрохимическую ячейку.

9.2 Собирают электрохимическую ячейку, термостатируют ее при 25 °С, устанавливают на потенциостате потенциал рабочего электрода  $U = 0.75$  В, заливают в капсулу вспомогательного электрода 0.1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратной кислоты до уровня раствора в ячейке и проводят электрохимическое окисление раствора на протяжении 15 мин при постоянном перемешивании. В процессе электролиза над раствором продувают азот. Фиксируют конечное количество электричества ( $Q_1$ , Кл) с помощью интегратора кулонометрического.

9.3 Раствор из ячейки переносят в делительную воронку вместительностью 0.5 дм<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> очищенного четыреххлористого углерода и экстрагируют на протяжении 2 мин. Органическую фазу сливают. Повторяют эту процедуру дважды.

9.4 Отбирают аликвоту,  $V_{\text{ал}} = 50$  см<sup>3</sup>, раствора из делительной воронки в мерную колбу вместительностью  $V_{\text{к}} = 100$  см<sup>3</sup>, вносят 2 см<sup>3</sup>  $1 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора KI, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратной кислоты, доводят до метки бидистиллизованной водой, через которую пропускали газообразный азот, перемешивают. Аликвоту этого раствора ( $V_{\text{яч}} = 60-80$  см<sup>3</sup>) вносят в электрохимическую ячейку.

9.5 Собирают электрохимическую ячейку, термостатируют ее при 25 °С, устанавливают на потенциостате потенциал рабочего электрода  $U = 1.10$  В, заливают в капсулу вспомогательного электрода 0.1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратной кислоты к уровню раствора в ячейке и

проводят электрохимическое окисление раствора на протяжении 25 мин при постоянном перемешивании. В процессе электролиза над раствором продувают азот. Фиксируют конечное количество электричества с помощью интегратора кулонометрического ( $Q_2$ , Кл).

10. Обработка и оформления результатов измерений.

10.1 Концентрацию йодид-ионов,  $x$ , в моль/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{Q_1}{n_1 \times V_{яч} \times F} = \frac{Q_1}{1 \times 0.06 \text{ дм}^3 \times 96485 \text{ Кл/моль}} \quad (1.18)$$

7.2 Концентрацию бромид - ионов,  $y$ , в моль/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$y = \frac{Q_2 \times V_{\kappa}}{n_2 \times V_{ал} \times V_{яч} \times F} = \frac{Q_2 \times 0.1 \text{ дм}^3}{1 \times 0.05 \text{ дм}^3 \times 0.06 \text{ дм}^3 \times 96485 \text{ Кл/моль}} \quad (1.19)$$

где  $V_{\kappa}$  – вместительность мерной колбы, в которой содержится раствор для электрохимического окисления при 1.10 В, дм<sup>3</sup> (0.1 дм<sup>3</sup>);

$V_{ал}$  – объем аликвоты пробы воды, которая отобрана для определения бромид - ионов путем электрохимического окисления раствора при 1.10 В после экстракционного удаления йода, дм<sup>3</sup> (0.05 дм<sup>3</sup>);

$V_{яч}$  – объем ячейки, в которой проводится электрохимическое окисление раствора, дм<sup>3</sup> (0.06-0.08 дм<sup>3</sup>);

$n_1, n_2$  – количество электронов, которые принимают участие в электрохимическом окислении йодид-ионов при 0.75 В и бромид-ионов при 1.10 В соответственно ( $n_1, n_2 = 1$ );

$Q_1$  и  $Q_2$  – количество электричества, которое прошло сквозь раствор в процессе его электрохимического окисления, соответственно, при 0.75 В или при 1.10 В, Кл;

$F$  – постоянная Фарадея, равняется 96485 Кл/моль.

Результат представляют как среднее арифметическое двух параллельных измерений

### Литература к разделу 1.2

1. Abresch K., Claassen I. Coulometric Analysis / Transl. by Leveson L.L. - London: Chapman and Hall LTD. - 1965.- 273 P.
2. Агасян П.К. Кулонометрический метод анализа / Агасян П.К., Хамракулов П.К. – М.: Химия, 1984. – 168 с., ил. (Методы аналитической химии).
3. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ / Зозуля А.П. – [2-е изд., перераб. и доп.]. - Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1968.-160с.
4. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др.; Под ред. В.Б. Алесковского - Л.: Химия, 1988. - 376 с.: ил.
5. Дрозд А.В. Білик В.М. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід-іонів у воді високої мінералізації/Дрозд А.В., Білик В.М. // Вісник УжНУ. Серія Хімія. - 2003.- Випуск 9.-С 102 - 105.
6. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование / Сонгина О.А., Захаров В.А. – [3-е изд., перераб.]. – М.: Химия, 1979. - 304 с., ил.



### 1.3. Вольтамперометрические методы (*Васюков А.Е.*)

Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, называют вольтамперометрическими.

Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса. В настоящее время название полярография сохранено в память создателя метода для раздела вольтамперометрии, где индикаторным электродом служит капая ртутный электрод.

Полярографический метод был предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским. По совету проф. Б.Кучера в Карловском университете (в Праге) Я.Гейровский в 1918 г. начал изучать необычные зубцы на электрокапиллярных кривых ртути, полученных в различных растворах, по зависимости потенциала от размера капель ртути, вытекающей из стеклянного электрода. Включив в электрическую цепь чувствительный гальванометр, Я.Гейровский обнаружил, что при некоторых потенциалах наблюдается ступенчатообразный подъем тока, причем потенциал, при котором появлялся этот подъем, зависел от присутствовавших в растворе катионов некоторых металлов, а высота подъема тока определялась концентрацией этих катионов. Так был найден принцип метода, который получил название классическая постоянно-токовая полярография.

За выдающиеся заслуги в развитии теории и практики полярографического метода Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия.

Если в классической полярографии используются не ртутные, а, например, твердые электроды из различных материалов (вращающийся или стационарный платиновый и графитовый, стационарный или статический ртутный), то метод называют «вольтамперометрией» в соответствии с международной электрохимической номенклатурой. В соответствии с предложением Электроаналитической комиссии ИЮПАК, термин

«полярография» сохранен только за вольтамперометрическим методом, использующим электроды с обновляемой поверхностью.

Полярография и ее вольтамперометрические варианты — высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ. Помимо чисто аналитического применения, этот метод пригоден также для решения теоретических задач, которые, в свою очередь, влияют на решение задач анализа (например, исследование электродных процессов и механизмов химических реакций, комплексообразование и т.д.).

Равным образом полярография полезна и для решения проблем охраны окружающей среды, поскольку она полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к методам в данной области анализа, среди которых можно выделить следующие:

- 1) высокая чувствительность;
- 2) хорошая селективность и разрешающая способность;
- 3) достаточная правильность и воспроизводимость;
- 4) экспрессность;
- 5) широкая область применения;
- 6) возможность одновременного определения нескольких компонентов (в оптимальных условиях эксперимента до четырех-пяти);
- 7) современный полярограф позволяет получить линейную зависимость тока от концентрации в диапазоне  $10^{-8} - 10^{-2}$  М;
- 8) возможность определять ионные формы исследуемых компонентов;
- 9) легкость работы с прибором;
- 10) приемлемая стоимость.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности

электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз (десятки тысяч) больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение  $E_{1/2}$ , рекомендуется применять трехэлектродную ячейку. Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает и он сохраняет потенциал постоянным.

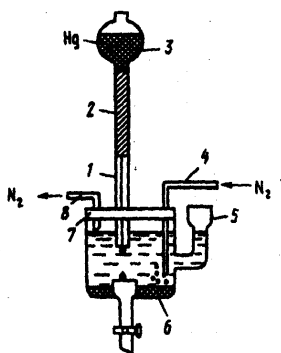


Рис. 1. Простейшая полярографическая ячейка: 1—стеклянный капилляр; 2 — полиэтиленовый шланг; 3 — груша с металлической ртутью; 4— стеклянная трубочка с оттянутым концом для ввода азота; 5— воронка для смены раствора; 6 — донная ртуть ( $Hg$ -анод); 7 —полиэтиленовая крышка с отверстиями; 8 — короткая стеклянная трубочка для вывода азота.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии применяют чаще других насыщенный каломельный (табулированные величины  $E_{1/2}$  обычно дают относительно этого электрода), а также хлоридсеребряный. В рутинных работах, цель которых состоит в определении концентрации, удобно использовать слой ртути на дне ячейки (рис. 1), называемый обычно ртутным анодом. Недостатком этого электрода является то, что его потенциал зависит от состава раствора, контактирующего с ним.

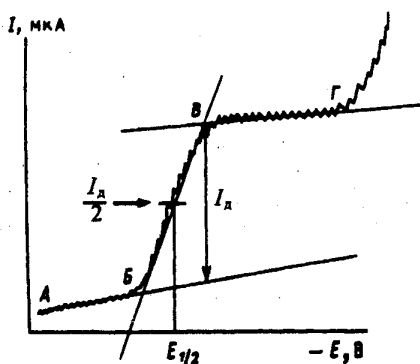
Индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины и токопроводящих углеродных материалов (графит, стеклоуглерод). Ртуть — жидкий металл и поэтому электродом может служить либо неподвижно закрепленная капля, либо капли, вытекающие под давлением столба ртути из тонкого капилляра (см. рис. 1). Такой электрод называется капающим ртутным. Вольтамперограммы, полученные в ячейке с капающим ртутным электродом, называют полярограммами.

Для регистрации классических полярограмм ячейку с капающим ртутным индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения (или донной ртутью) через калиброванное линейное сопротивление присоединяют к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2—5 мВ/с. Для обеспечения достаточно высокой электропроводности в ячейку помещают 0,05—1 М раствор индифферентного электролита (фона).

В этих условиях электрический эквивалент ячейки можно упростить и представить в виде параллельно соединенных активного сопротивления индикаторного электрода и емкости двойного слоя электрода. За исключением измерений, проводимых при высокой чувствительности прибора, можно пренебречь током, протекающим через двойной слой. Поэтому вид полярограммы (поляризационной кривой в координатах  $I - E$ ) определяется только величиной сопротивления капающего ртутного электрода.

Капающий ртутный электрод обладает двумя присущими только ему качествами. Во-первых, строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивают хорошую

воспроизводимость площади поверхности и постоянное ее обновление. Поэтому воспроизводимость полярограмм практически абсолютная. Во-вторых, ртутный электрод является почти идеально поляризуемым в очень широком интервале потенциалов, ограниченном в анодной области электродными реакциями окисления ртути (+0,4 В в кислой и 0,06 В в щелочной среде), а в катодной реакциями восстановления иона  $\text{H}^+$  (от -1 до -1,5 В в зависимости от концентрации кислоты) или катиона фонового электролита (от -2 В для ионов щелочных металлов до -2,5 В для  $\text{R}_4\text{N}^+$ ). Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из иных материалов



**Рис. 2.** Классическая полярограммы

Перед регистрацией полярограммы необходимо удалить растворенный кислород, поскольку он электроактивен. Сделать это можно, насыщая раствор инертным газом (азот, аргон, гелий). В рутинных работах из щелочных растворов кислород иногда удаляют с помощью сульфита натрия ( $\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Классическая полярограмма в идеализированном виде изображена на рис. 2. Ее характеризуют три параметра: сила тока  $I$ , мкА (или пропорциональная величина — высота волны, мм), потенциал в точке максимального наклона  $E_{1/2}$ , В, называемый потенциалом полуволны, и наклон. Они и позволяют использовать

полярографию как метод анализа (сила тока пропорциональна концентрации) и исследования ( $E_{1/2}$ , и наклон зависят от природы вещества).

Как видно из рис. 2, полярограмма состоит из трех участков: пологого участка  $A—B$  от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, участка  $B—В$ , характеризующегося резким подъемом тока за счет электрохимической реакции, и, наконец, участка  $В—Г$ , соответствующего установлению практически постоянного значения тока. Подъем тока в точке  $Г$  обусловлен новой электрохимической реакцией. Рассмотрим каждый из этих участков подробнее.

На начальном участке  $A—B$  ток с изменением потенциала изменяется очень слабо. Это означает, что до начала электрохимической реакции (точка  $В$ ) ртутный электрод является почти идеально поляризуемым. Небольшой ток, протекающий на начальном участке полярограммы, называют остаточным. Основной вклад в него вносит формирование двойного электрического слоя — конденсатора. Поверхность ртути, как любого металла, в растворе заряжена. При разомкнутой цепи ртуть заряжена положительно. При увеличении потенциала положительный заряд уменьшается, достигает нуля (точка нулевого заряда) при потенциале, зависящем от природы аниона фона, и затем ртуть заряжается отрицательно. Это выражается так называемой электрокапиллярной кривой. Заряд образующегося молекулярного конденсатора определяется соотношением

$$q = E/C_k,$$

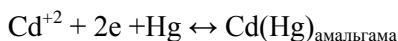
где  $q$  - заряд;  $E$  — потенциал;  $C_k$  — емкость конденсатора. Расстояние между «пластинами» (одна — поверхность электрода, другая — плоскость, проходящая через центры ближайших к нему ионов) порядка 0,1 нм, поэтому емкость конденсатора достаточно велика.

Процесс формирования и заряжения конденсатора повторяется на каждой капле и поэтому протекает небольшой, но устойчивый ток заряжения (емкостный ток  $E_c$ ).

Вторым слагаемым остаточного тока является ток, обусловленный восстановлением электроактивных примесей, чаще

всего плохо удаленного кислорода. Остаточный ток не связан с концентрацией определяемого вещества, поэтому его желательно уменьшить. Вклад, вносимый электроактивными примесями, снижают, применяя чистые реактивы и воду. А вот ток заряжения в условиях классической полярографии снизить нельзя и это ограничивает ее возможности.

При достижении точки *В* (потенциал выделения) начинается электрохимическая реакция (см. рис. 2), например,



С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода — электрод деполяризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, и называют деполяризатором.

Сначала разряжаются частицы, наиболее богатые энергией, т. е. находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем — частицы с меньшей энергией. Их число экспоненциально растет по мере убыли их энергии, по такому же закону растет и протекающий через ячейку фарадеевский ток. Вокруг ртутной капли создается обедненный деполяризатором слой, в который из глубины раствора диффундируют ионы того же сорта. Но обычно скорость электрохимической реакции выше скорости диффузии, поэтому устанавливается стабильное динамическое равновесие между силой тока (*I*), градиентом концентрации ( $dC/dx$ ) и толщиной диффузионного слоя ( $\delta$ ), при котором все ионы деполяризатора, достигшие поверхности электрода, немедленно восстанавливаются и ток достигает предельного значения, независимого от потенциала (концепция диффузионного слоя Нернста).

Массоперенос деполяризатора к поверхности электрода может осуществляться не только за счет диффузии, но и механической или тепловой конвекции и электростатического притяжения полем электрода. В перемешиваемом термостатированном растворе конвекция любого рода практически отсутствует (строго говоря, происходит размешивание раствора падающей каплей ртути). Миграционную составляющую тока устраняют, вводя избыток фонового электролита. Доля тока, переносимого деполяризатором, в этом случае ничтожно мала по

сравнению с током, переносимым ионами фона. В итоге предельный ток определяется только диффузией деполяризатора из объема раствора в обедненный приэлектродный слой и поэтому он называется диффузионным,  $I_d$ .

Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций в объеме раствора,  $C^o$  и у поверхности электрода,  $C^s$ :

$$V_{\text{диф}} = k_1 (C^o - C^s)$$

поэтому диффузионный ток

$$I_d = k_2 V_{\text{диф}} = k_2 k_1 (C^o - C^s) = k (C^o - C^s).$$

При потенциалах предельного тока  $C^s \sim 0$ , поэтому предельный диффузионный ток пропорционален концентрации деполяризатора в растворе.

$$I_d = k C^o$$

Что входит в величину коэффициента пропорциональности? Из закона Фарадея следует, что ток, обусловленный электрохимической реакцией, пропорционален числу молей деполяризатора, подходящих к электроду в единицу времени. Это число можно найти из выражения закона Фика. Дальнейшие математические выкладки слишком трудоемки, с ними можно ознакомиться в специальной литературе. Здесь же ограничимся конечной формулой, полученной Ильковичем, для капающего ртутного электрода при следующих допущениях: 1) скорость диффузии является определяющим фактором (для обратимого электродного процесса это справедливо для любой точки волны, для необратимого — только для потенциалов предельного тока); 2) ртутная капля является свободным шаром; 3) на расстояниях  $x < r_{\text{электрода}}$  ( $x$  — расстояние от поверхности электрода) сферический капающий ртутный электрод можно считать плоским, а диффузию к нему — линейной (т. е. в одном направлении); 4) рост поверхности ртутной капли эквивалентен движению вещества к электроду.

При указанных выше граничных условиях с учетом того, что площадь электрода  $q = 0,85 m^{2/3} \times t^{2/3}$ , получаем уравнение Ильковича, описывающее зависимость предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора:

$$I_d = 607 n \times D^{1/2} \times m^{2/3} \times t^{1/6} \times C,$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \times \text{с}^{-1}$ ;



$m$  — скорость вытекания ртути,  $\text{мг} \times \text{с}^{-1}$ ;  $t$  — время жизни капли (период капания), с;  $C$  — концентрация, ммоль/л;  $I$  — ток, мкА.

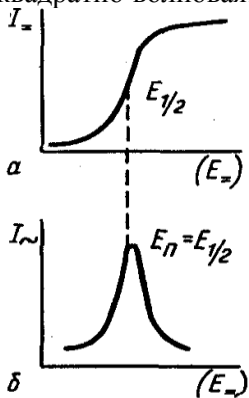
Из этого уравнения видны отличительные признаки диффузионного тока: он пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути и растет с повышением температуры.

Ток, протекающий через ячейку, является суммой фарадеевского (аналитический сигнал) и емкостного (помеха) токов. При понижении концентрации деполяризатора соотношение  $I_F/I_c$  ухудшается и становится трудно выделить аналитический сигнал на фоне помехи. Уже при концентрации деполяризатора порядка  $10^{-5}$  М фарадеевский и емкостный токи сравнимы по величине, поэтому классическая полярография непригодна для определения более низких концентраций деполяризатора.

Соотношение  $I_F/I_c$  можно улучшить за счет: увеличения  $I_F$ ; уменьшения  $I_c$ ; разделения  $I_F$  и  $I_c$ .

Эти возможности за счет иного, чем в классической полярографии способа развертки потенциала и иного способа измерения тока, реализуются в осциллографической полярографии и инверсионной вольтамперометрии (увеличение  $I_F$ ), импульсной и квадратно-волновой переменного-токовой полярографии (уменьшение  $I_c$ ) и синусоидальной переменного-токовой полярографии (разделение  $I_F$  и  $I_c$ ).

В аналитической практике широко известны две разновидности переменного-токовой полярографии: синусоидальная и квадратно-волновая.



На рис. 3 показано соотношение между классической и переменного-токовой полярограммами для обратимого электродного процесса. Амплитуда переменного тока достигает максимальной величины при потенциале полуволны на классической полярограмме. Характеристиками переменного-токовой полярограммы являются потенциал пика  $E_n$ , ширина пика на половине высоты и ток  $I$  или высота  $H$  пика. Высота пика линейно зависит от концентрации деполяризатора.

Рис. 3. Соотношение между классической (а) и переменного-токовой (б) полярограммами

В отечественной аналитической практике широко используется полярोगраф универсальный ПУ-1. Он предназначен для качественного и количественного анализа растворов, а также для электрохимических исследований.

В частности, полярोगраф может быть использован для определения примесей в металлах, сплавах, полупроводниках, химических реактивах и пр., для контроля чистоты воздуха, воды, пищевых продуктов и медицинских препаратов, для проведения биохимических исследований, а также для изучения электродных, адсорбционных, окислительно-восстановительных процессов, в химии комплексных соединений и др.

Полярोगраф используется в заводских и научно-исследовательских лабораториях различных отраслей народного хозяйства.

В полярोगрафе ПУ-1 предусмотрены следующие варианты полярографии:

- а) постоянно-токовая (обычная и дифференциальная);
- б) переменнo-токовая с прямоугольной формой поляризующего напряжения;
- в) переменнo-токовая с синусоидальной формой поляризующего напряжения;
- г) импульсная дифференциальная;
- л) инверсионный режим с предварительным накоплением.

Полярoграф ПУ-1 может работать с тремя видами рабочих электродов: обычным ртутно-капельным, медленно капающим и стационарным ртутными электродами (стационарный электрод поставляется по отдельному заказу). Применение медленно-капающего ртутного электрода и наличие системы синхронизации в полярoграфе позволяет снимать полярoграммы на каждой ртутной капле (подобно осциллографической полярoграфии). Использование стационарного ртутного электрода позволяет вести анализ с предэлектродлизом (накоплением) при перемешивании и без перемешивания раствора.

В полярoграфе предусмотрена возможность работы при естественном и при принудительном отрыве ртутных капель. Он обеспечивает работу как в двух, так и в трехэлектродном режимах электролитической ячейки.

Технические данные полярографа позволяют получать на фоне 1 моль/л HCl или 1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 1 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$  высокие аналитические характеристики полярографических методик (табл. 1 и 2).

В литературе изложено большое количество полярографических методик определения различных деполаризаторов в различных природных и техногенных объектах. Для примера на рис.4 приведены переменнo-токовые полярограммы сточных вод гальванических производств, полученные на фоне 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Таблица 1.3

Нижние границы определяемых содержаний кадмия в различных вариантах полярографии

Вариант полярографии	$C_n$ кадмия моль/л	Среднее квадратическое отклонение определений	
		при концентрации и кадмия, моль/л	%, не более
1. Постоянно-токовая	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$ $1 \times 10^{-4}$	4 6
2. Переменно-токовая: а) с прямоугольной формой поляризующего напряжения U	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-6}$	4
б) то же при работе в инверсионном режиме с предварительным накоплением	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-7}$	15
в) то же при снятии полярограмм на каждой ртутной капле	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	8
г) с синусоидальной формой поляризующего напряжения	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	8

Таблица 1.4

Селективность определения кадмия в различных вариантах полярографии

Вариант полярографии	Концентрация, моль/л		Соотношение концентраций (кадмий, медь)
	кадмия	меди	
Постоянно-токовая	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	1:10
Переменно-токовая с прямоугольной формой поляризующего напряжения	$5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-3}$	1:5000
Инверсионный режим с предварительным накоплением	$5 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-3}$	1:30000

**1.3.1. Лабораторная работа 1.4 Определение массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) методом переменного-токовой полярографии в сточных водах[13]**  
Предварительная информация

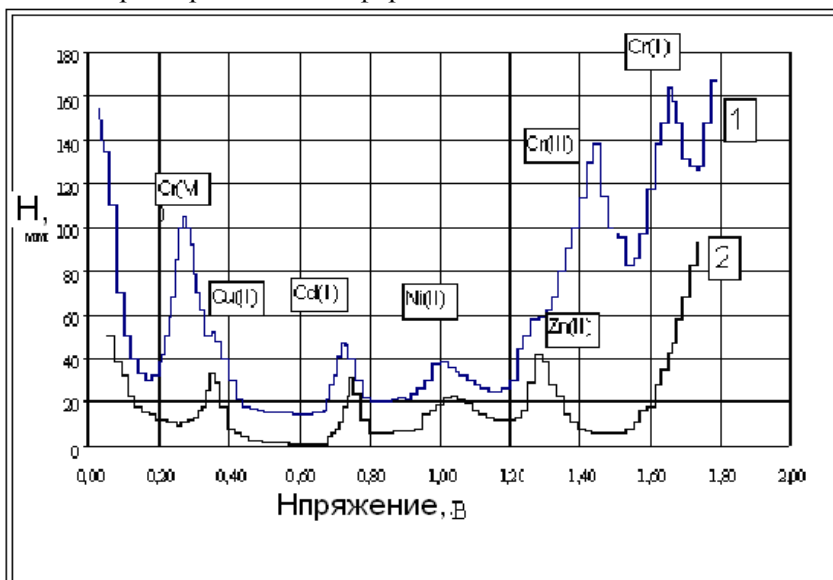


Рис. 1.18. Переменно-токовые вольтамперограммы сточной воды гальванических производств до (1) и после (2) введения  $\text{BaCl}_2$

## 1 Отрасль использования

Этот документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) при совместном присутствии в очищенных возвратных водах полярографическим методом (далее - МВИ).

Диапазон измерений массовых концентраций металлов в очищенных сточных водах следующий:

- для хрома(VI) - от 0,20 до 3,00 мг/дм<sup>3</sup> включительно;
- для меди(II) - от 0,25 до 3,00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно;
- для кадмия(II) -от 0,20 до 2,00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно;
- для цинка(II) - от 0,50 до 5,00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно.

Метод пригоден для измерений:

массовой концентрации хрома(VI) в присутствии общих концентраций кадмия(II), 5-кратного избытка меди(II), любых концентраций цинка(II);

массовой концентрации меди(II) в присутствии общих концентраций кадмия(II), 50-кратного надлишку хрома(VI), любых концентраций цинка(II);

массовой концентрации кадмия(II) в присутствии любых концентраций других металлов;

массовой концентрации цинка(II) в присутствии близких концентраций кадмия(II), 50-кратного избытка хрома(VI).

## 2 Нормы и характеристики погрешности измерений

Нормы погрешности измерений массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) в сточных водах регламентировано ДСТУ 27384 и приведено в таблице 1.

Таблица 1 - Нормы погрешности измерений массовой концентрации металлов в сточных водах

Метал	Диапазон измерений массовой концентрации металла, мг/дм <sup>3</sup>	Нормы відносної похибки, $\pm\delta$ , %
Хром (VI)	Выше 0,01 до 1,00 включительно	50
	Выше 1,00	25
Медь (II)	Выше 0,10 до 1,00 включительно	25
	Выше 1,00	10
Кадмий (II)	Выше 0,01 до 1,00 включно	15
	Выше 1,00	10
Цинк (II)	Выше 0,01 до 1,00 включно	50
	Выше 1,00 включно	25

МВИ обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации металлов в очищенных сточных водах с границами общей относительной погрешности, ( $\pm \delta$ ), %, значения которых при доверительной вероятности  $P = 0,95$  для результата, среднего из двух параллельных измерений,  $n = 2$ , приведены у таблиці 2.

Таблица 2 - Границы общей относительной погрешности измерений масовой концентрации металлов в очищенных сточных водах при доверительной вероятности  $P = 0,95$  для результата, среднего из двух параллельных измерений,  $n = 2$

Метал	Діапазон вимірювань масової концентрації металу, мг/дм <sup>3</sup>	Границі сумарної відносної похибки, $\pm \delta$ , %
Хром(VI)	От 0,20 до 1,00 включительно	20 -12
	Выше 1,00 до 3,00 включительно	12
Мідь(II)	От 0,25 до 1,00 включительно	25 - 18
	Выше 1,00 до 3,00 включительно	18
Кадмій(II)	От 0,20 до 1,00 включительно	15 - 10
	Выше 1,00 до 2,00 включительно	10
Цинк(II)	От 0,50 до 1,00 включительно	20
	Выше 1,00 до 5,00 включительно	20 - 16

Значения границ общей относительной погрешности измерений в любой промежуточной точке диапазона измерений массовой концентрации металлов рассчитывают по рекомендациям приложения А.

3 Средства измерительной техники, дополнительное оборудование, реактивы и материалы

3.1 Средства измерительной техники

3.1.1 Полярграф ПУ-1 или аналогичный с ртутным капаящим электродом, укомплектованный полярографической ячейкой с донной ртутью

3.1.2 Лнейка измерительная металлическая с ценой деления 1 мм по ГОСТ 427

3.1.3 Колбы измерительные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770

3.1.4 Пипетки измерительные с одним делением 2-2-5, 2-2-10 по ГОСТ 29169

3.1.5 Пипетки измерительные градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227

3.1.6 Цилиндры измерительные 1-50, 1-100, 1-500 по ГОСТ 1770

3.1.7 Весы лабораторные общего назначения 3 класса с наибольшей нагрузкой 200 г и погрешностью взвешивания не более 0,05 г по ГОСТ 24104

3.1.8 Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома(VI) с аттестованным значением массовой концентрации ионов хрома(VI) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.84-98

3.1.9 Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди(II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов меди(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.47-96

3.1.10 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия(II) с аттестованным значением массовой концентраций ионов кадмия(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.42-96

3.1.11 Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка(II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов цинка(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.63-96

### 3.2 Реактивы

3.2.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

3.2.2 Кислота хлоридная,  $HCl$ , по ГОСТ 3118

3.2.3 Аммиак водный,  $NH_4OH$ , по ГОСТ 3760

3.2.4 Аммоний хлористый,  $NH_4Cl$ , по ГОСТ 3773

3.2.5 Барий хлористый,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , по ГОСТ 4108

3.2.6 Кислота нитратная концентрированная ч.д.а, плотность 1,39-1,40 г/см<sup>3</sup> по ГОСТ 4461

### 3.3 Материалы и устройства

3.3.1 Аргон сжатый по ГОСТ 10157 или азот сжатый по ГОСТ 9293

3.3.2 Балон аргоновый или азотный

3.3.3 Бумага фильтровальная “синяя лента” по ГОСТ 12026

### 3.4 Химическая посуда

3.4.1 Стаканы химические термостойкие вместимостью 200 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336

3.4.2 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336

3.4.3 Стекло часовое

Квалификация реактивов должна быть не хуже чем “ч.д.а.”, если не указано другое.

Разрешается использование средств измерительной техники с метрологическими характеристиками та вспомогательные

приспособления, реактивы и материалы с показателями качества не ниже, чем установлены этой МВИ.

Все средства измерительной техники должны быть поверены или аттестованы в установленном порядке.

#### 4 Метод измерения

Метод измерений массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) – переменного-тока полярная графия. Метод основан на свойстве ионов хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) восстанавливаться на ртутном каплевом электроде под действием поляризующего напряжения, которое медленно меняется, и переменного напряжения малой амплитуды. При этом на полярной графии получают пик, высота которого пропорциональна концентрации металла, а положение максимума на оси поляризующего напряжения дает возможность установить, какой именно металл присутствует в растворе.

Как фоновый электролит используют аммиачно-хлоридный буферный раствор со значением  $\text{pH}=9,7$  и молярной концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

На данном фоне хром(VI) образует три пика с потенциалами восстановления соответственно:  $-0,25 \text{ В}$ ;  $-1,38 \text{ В}$ ;  $-1,67 \text{ В}$  по отношению к донной ртути.

Медь(II) образует два пика с потенциалами восстановления соответственно:  $-0,14 \text{ В}$  и  $-0,34 \text{ В}$ .

Кадмий(II) образует один пик с потенциалом восстановления:  $-0,74 \text{ В}$ .

Цинк(II) образует один пик с потенциалом восстановления:  $-1,28 \text{ В}$ .

Для количественного определения хрома(VI) используют пик с потенциалом  $-0,25 \text{ В}$ ; для меди(II) – с потенциалом  $-0,34 \text{ В}$ ; для кадмия(II) – с потенциалом  $-0,74 \text{ В}$ ; для цинка(II) – с потенциалом  $-1,28 \text{ В}$ .

Медь(II) и цинк(II) в присутствии хрома(VI) определяют с предварительным добавлением в раствор, который анализируется, раствора хлорида бария, который с хромом(VI) образует осадок хромата бария, невозобновляемый на ртутном каплевом электроде.

Устанавливают градуировочные характеристики и по установленным градуировочным характеристикам определяют массовые концентрации металлов в аликвоте пробы.



Расчетным методом устанавливают массовые концентрации металлов в исходной пробе.

## 5 Требования безопасности

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования НАОП 1.3.10-1.06.77 “Общие правила безопасной работы в химических лабораториях” (утверждено 27.07.77 г. Минхимпромом СССР), НАОП 1.1.10 - 1.01.85 “Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок» (утверждено 10.09.85 Минэнерго СССР и ЦК отраслевого профсоюза), инструкций по охране работы и инструкций относительно мер пожарной безопасности для специалистов измерительной лаборатории, которые используют эту МВИ, а также требований эксплуатационной документации на средства измерительной техники и вспомогательные устройства.

5.2 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должен превышать ПДК, установленные ГОСТ 12.1.005.

5.3 Лабораторное помещение должно быть оборудовано приливо-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха 5

5.4 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности инструкции по охране работы для специалистов измерительной лаборатории, которая утверждена в установленном порядке и содержит в себе разделы пожарной безопасности, электробезопасности и безопасности при работе с химическими и токсичными веществами, в том числе с ртутью, легковоспламеняющимися жидкостями, концентрированными кислотами и сжатыми газами.

## 6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые отвечают требованиям согласно ГОСТ и успешно сдали «допуск» преподавателю

### 7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдаются таких условий:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт.ст.;
- относительная влажность воздуха не больше 80 %;
- напряжение в электрической сети  $220(20) \text{ В}$  при частоте тока  $50(1) \text{ Гц}$ ;

### 8 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений массовой концентрации хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) осуществляют:

- приготовление растворов;
- приготовление градуировочных растворов;
- подготовку к работе полярографа ПУ-1;
- установление градуировочной характеристики;
- отбор проб;
- пробоподготовку.

#### 8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Приготовление аммиачно-хлоридного буферного раствора с молярной концентрацией  $0,5 \text{ моль/дм}^3$

В мерную колбу вместительностью  $1000 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 вносят навеску аммония хлористого массой  $(26,75 \pm 0,01) \text{ г}$ , мерным цилиндром прибавляют  $38 \text{ см}^3$  концентрированного раствора аммиака и разбавляют дистиллированной водой. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в закупоренном сосуде в условиях лаборатории на протяжении трех месяцев.

8.1.2 Приготавливание раствора хлористого бария с молярной концентрацией эквивалента  $1,0 \text{ моль/дм}^3$

В мерную колбу вместительностью  $1000 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770 вносят навеску  $(244,26 \pm 0,01) \text{ г}$  хлористого бария двухводного, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в закупоренном сосуде в условиях лаборатории на протяжении одного года.

8.1.3 Приготавливание раствора аммиака с массовой долей 10 %

В мерную колбу вместительностью  $1000 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770 вносят  $422 \text{ см}^3$  концентрированного аммиака, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в закупоренном сосуде в условиях лаборатории на протяжении одного года.

#### 8.1.4 Приготовление раствора хлоридной кислоты (1:1)

В мерный цилиндр по п.3.1.6 вливают  $250 \text{ см}^3$  кислоты хлоридной концентрированной ( $d = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) и осторожно прибавляют  $250 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Раствор переносят в стеклянный или полиэтиленовый сосуд, перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в закупоренном сосуде в условиях лаборатории на протяжении одного года.

### 8.2 Приготовление стандартных растворов металлов

8.2.1 Приготовление стандартного раствора с массовой концентрацией хрома(VI)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Пипеткой по ГОСТ 29169 отбирают  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.84-98 по п.3.1.8, переносят в мерную колбу вместительностью  $100 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в сосуде с пришлифованной пробкой в условиях лаборатории на протяжении трех месяцев.

8.2.2 Приготовление стандартного раствора с массовой концентрацией меди(II)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Пипеткой по ГОСТ 29169 отбирают  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.47-96 по п.3.1.9, переносят в мерную колбу вместительностью  $100 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в сосуде с пришлифованной пробкой в условиях лаборатории на протяжении трех месяцев.

8.2.3 Приготовление стандартного раствора с массовой концентрацией кадмия(II)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Пипеткой по ГОСТ 29169 отбирают  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.42-96 по п.3.1.10, переносят в мерную колбу вместительностью  $100 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в сосуде с пришлифованной пробкой в условиях лаборатории на протяжении трех месяцев.

8.2.4 Приготовление стандартного раствора с массовой концентрацией цинка(II) 50,0 мг/дм<sup>3</sup>

Пипеткой за ГОСТ 29169 отбирают 5 см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.63-96 по п.3.1.11, переносят в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770, доказывают объем раствора к отметки водой дистиллированной и тщательно перемешивают.

Раствор пригодный к применению при хранении в сосуде с пришлифованной пробкой в условиях лаборатории на протяжении трех месяцев

### 8.3 Приготовление градуировочных растворов

#### 8.3.1 Приготовление градуировочных растворов хрома (VI)

В мерные колбы вместительностью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 пипетками по ГОСТ 29227 последовательно отмеривают 0,0 (холостая проба); 0,2, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора, приготовленного по п.8.2.1, прибавляют мерным цилиндром по 10 см<sup>3</sup> аминно-хлоридного буферного раствора по п.8.1.1 и доводят объем каждого из растворов до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация хрома(VI) в приготовленных таким образом градуировочных растворах составляет соответственно 0,00 (холостая проба); 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 мг/дм<sup>3</sup>. Для каждого значения массовой концентрации хрома (VI) готовят серию с пяти градуировочных растворов.

#### 8.3.2 Приготовление градуировочных растворов меди(II)

В мерные колбы вместительностью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 пипетками по ГОСТ 29227 последовательно отмеривают 0,0 (холостая проба); 0,30, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора, приготовленного по п.8.2.2, прибавляют мерным цилиндром по 10 см<sup>3</sup> аминно-хлоридного буферного раствора по п.8.1.1, по 2 см<sup>3</sup> раствора бария хлористого по п.8.1.2 и доводят объем каждого из растворов до метки водой дистиллированной. Через 20 - 30 минут содержимое колб фильтруют через фильтр "синяя лента". Массовая концентрация меди(II) в приготовленных таким образом градуировочных растворах составляет соответственно 0,00 (холостая проба); 0,30; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 мг/дм<sup>3</sup>. Для каждого значения массовой концентрации меди(II) готовят серию с пяти градуировочных растворов.

#### 8.3.3 Приготовление градуировочных растворов кадмия(II)

В мерные колбы вместительностью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 пипетками по ГОСТ 29227 последовательно отмеривают 0,0 (холостая проба); 0,2, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора, приготовленного по п.8.2.3, прибавляют мерным цилиндром по 10 см<sup>3</sup> амачно-хлоридного буферного раствора по п.8.1.1 и доказывают объем каждого из растворов до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация кадмия(II) в приготовленных таким образом градуировочных растворах составляет соответственно 0,00 (холостая проба); 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мг/дм<sup>3</sup>. Для каждого значения массовой концентрации кадмия(II) готовят серию с пяти градуировочных растворов.

#### 8.3.4 Приготовление градуировочных растворов цинка(II)

В мерные колбы вместительностью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 пипетками за ГОСТ 29227 последовательно отмеривают 0,0 (холостая проба); 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора, приготовленного по п.8.2.4, прибавляют мерным цилиндром по 10 см<sup>3</sup> амачно-хлоридного буферного раствора по п.8.1.1, по 2 см<sup>3</sup> раствора бария хлористого по п.8.1.2 и доводят объем каждого из растворов до метки дистиллированной водой. Через 20 - 30 минут содержимое колб фильтруют через фильтр "синяя лента". Массовая концентрация цинка(II) в приготовленных таким образом градуировочных растворах составляет соответственно 0,00 (холостая проба); 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,50; 5,0 мг/дм<sup>3</sup>. Для каждого значения массовой концентрации цинка(II) готовят серию с пяти градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

#### 8.4 Подготовка полярографа ПУ-1 к измерениям

Подготовку полярографа ПУ-1 к измерениям проводят согласно требованиям эксплуатационной документации на прибор

##### 8.5 Установление градуировочных характеристик

8.5.1 Установление градуировочной характеристики для хрома(VI)

В полярографическую ячейку пипеткой по ГОСТ 29169 вносят 5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора, приготовленного по п.8.3.1. Удаляют из раствора кислород пропуская через раствор аргона или азота на протяжении 10 минут. Снимают переменноточковую полярограмму в таст-режиме в интервале напряжения от -0,05 к -0,5 В при амплитуде переменного тока 20 - 30 мВ, скорости подачи напряжения 2 мВ/с, диапазоне тока 10 - 25. Операцию повторяют

трижды для каждого с градуировочных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией хрома(VI).

Линейкой измеряют высоты пиков. За методом наименьших квадратов рассчитывают параметры линейной градуировочной характеристики: высота пику,  $L$ , мм – массовая концентрация ионов хрома (VI),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для диапазона градуирования от 0,20 до 2,50 мг/дм<sup>3</sup> включительно и соответствующие погрешности градуирования.

#### 8.5.2 Установление градуировочной характеристики для меди(II)

В полярографическую ячейку вносят 4 – 5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора, приготовленного по п.8.3.2. Удаляют из раствора кислород путем пропуска через раствор аргона или азота на протяжении 10 минут. Снимают переменноточковую полярограмму в таст-режиме в интервале напряжения от –0,2 к –0,6 В при амплитуде переменного тока 20 – 30 мВ, скорости подачи напряжения 2 мВ/с, диапазоне тока 10 – 25. Операцию повторяют трижды для каждого градуировочного раствора, начиная с раствора с наименьшей концентрацией меди(II).

Линейкой измеряют высоты пиков. За методом наименьших квадратов рассчитывают параметры линейной градуировочной характеристики: высота пику,  $L$ , мм – массовая концентрация ионов меди(II)  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для диапазона градуирования от 0,25 до 2,50 мг/дм<sup>3</sup> включительно и соответствующие погрешности градуирования.

#### 8.5.3 Установление градуировочной характеристики для кадмия(II)

В полярографическую ячейку вносят 4 – 5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора, приготовленного по п.8.3.3. Удаляют из раствора кислород путем пропуска через раствор аргона или азота на протяжении 10 минут. Снимают переменноточковую полярограмму в таст-режиме в интервале напряжения от –0,5 до –0,9 В при амплитуде переменного тока 20 – 30 мВ, скорости подачи напряжения 2 мВ/с, диапазоне тока 5 – 10. Операцию повторяют трижды для каждого из градуировочных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией кадмия(II).

Линейкой измеряют высоты пиков. За методом наименьших квадратов рассчитывают параметры линейной градуировочной характеристики: высота пику,  $L$ , мм – массовая концентрация ионов кадмия(II),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для диапазона градуирования от 0,20 до

2,00 мг/дм<sup>3</sup> включительно и соответствующие погрешности градуирования.

#### 8.5.4 Установление градуировочной характеристики для цинка(II)

В полярографическую ячейку вносят 4 – 5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора, приготовленного по п.8.3.4. Удаляют из раствора кислород путем пропускания через раствор аргона или азота на протяжении 10 минут. Снимают переменноточковую полярограмму в таст-режиме в интервале напряжения от 0,9 к –1,6 В при амплитуде переменного тока 30 мВ, скорости подачи напряжения 2 мВ/с, диапазоне тока 10 – 25. Операцию повторяют трижды для каждого с градуировочных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией цинка(II).

Линейкой измеряют высоты пиков. За методом наименьших квадратов рассчитывают параметры линейной градуировочной характеристики: высота пика,  $L$ , мм – массовая концентрация ионов цинка(II),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для диапазона градуирования от 0,50 до 5,00 мг/дм<sup>3</sup> включительно и соответствующие погрешности градуирования.

#### 8.6 Отбор проб

Отбор проб очищенных сточных вод осуществляют за РНД 211.1.0.009. Пробы отбирают в стеклянные емкости. Объем пробы, которая отбирается, должны быть не меньше 200 см<sup>3</sup>.

Пробы не консервируют. Их можно сохранять при комнатной температуре. Если проведение анализа невозможно сразу после отбора проб, их консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты по п.3.2.6, исходя из расчетов 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты на 1 дм<sup>3</sup> пробы.

#### 8.7 Пробоподготовка

Если проба воды, отобранная для анализа, содержит железо, его препятствующее влияние устраняют предварительным осаждением в щелочной среде.

Мешающее влияние растворенного кислорода устраняют продувкой аргона или азота на протяжении 10 минут в электролитической ячейке.

Пробу фильтруют через бумажный фильтр “синяя лента”.

#### 9. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовых концентраций металлов в очищенных сточных водах выполняют следующие операции.

9.1 В две мерные колбы вместительностью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 пипеткой по ГОСТ 29227 вносят аликвоты сточной воды объемом 20 - 35 см<sup>3</sup>, доводят рН воды до 6,5 – 7,5 добавлением по каплям раствора аммиака по п.8.1.3 или раствора хлориной кислоты по п.8.1.4. В обе колбы мерным цилиндром вносят по 10 см<sup>3</sup> аммиачно-хлоридного буферного раствора по п.8.1.1, а в одну из них прибавляют 2 см<sup>3</sup> хлористого бария, приготовленного по п.8.1.2. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой. Через 20 – 30 минут после отстаивания содержимое колбы с хлористым барием отфильтровывают через бумажный фильтр “синяя лента”.

9.2 Пипеткой по ГОСТ 29169 в полярографическую ячейку вносят 5 см<sup>3</sup> раствора, не обработанного хлористым барием, удаляют кислород током аргона или азота и снимают переменноточковую полярограмму в таст-режиме, в интервале напряжения от – 0,05 к –1,6 В, при амплитуде переменного тока 30 мВ, скорости подачи напряжения 2 мВ/с, диапазоне тока 10 – 25.

Пипеткой за ГОСТ 29169 в полярографическую ячейку вносят 5 см<sup>3</sup> фильтрата раствора, обработанного хлористым барием, удаляют кислород током аргона или азота и снимают переменноточковую полярограмму при тех же условиях.

9.3 Линейкой по п.3.1.2 измеряют высоты пиков: хрома(VI) и кадмия(II) - на полярограмме раствора без добавления хлористого бария, меди(II) и цинка(II) - на полярограмме раствора с добавлением хлористого бария. Измерение за выше описанной процедурой повторяют дважды.

9.4 Результаты измерения высоты пиков записывают до третьей значущей цифры.

## 10 Обработка и оформления результатов измерений

10.1 Массовые концентрации металлов в растворах по п.9.1,  $\rho_{гр(i)}$ , мг/дм<sup>3</sup> находят с помощью предварительно установленных по п.8.5 параметров соответствующих градуировочных характеристик. Результаты записывают до третьей значущей цифры.

Массовую концентрацию металла в исходной пробе,  $\rho_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают за формулой:

$$\rho_i = \frac{\rho_{гр(i)} \times V_k}{V_0}, \quad (1)$$

где  $V_k$  - объем мерной колбы, которую используют для подготовки аликвоты пробы к полярографированию, см<sup>3</sup>;



$V_0$  – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

Результаты вычислений за формулой (1) закругляют и записывают до второй значущей цифры.

Примечание. Массовую концентрацию металла в исходной пробе,  $\rho_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, допустимо рассчитывать по методу стандартных добавок согласно приложению Б.

10.2 Результаты измерений массовой концентрации металлов в исходной пробе рассчитывают за формулой (2) как среднее арифметическое результатов двух параллельных единичных измерений  $\rho_1, \rho_2$

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2)$$

расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не превышает значения норматива оперативного контроля сходимости,  $d_{3\sigma}$ , мг/дм<sup>3</sup> (формула (3)):

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d_{3\sigma}. \quad (3)$$

10.4 Результат измерения представляют в виде:

$$(\rho \pm \Delta), \text{ мг/дм}^3; P = 0,95; n = 2$$

где  $\pm \Delta$  - границы абсолютной погрешности результата измерения массовой концентрации металла для доверительной вероятности  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>;

$n$  – количество параллельных измерений, по которым был получен результат;

или

результат измерения массовой концентрации металла ( $\rho$ ), мг/дм<sup>3</sup>, границы суммарной относительной погрешности  $\pm \delta, \%$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 2$ .

Результат измерения должен заканчиваться тем же десятичным разрядом, кфк и абсолютная погрешность измерения.

10.5 Границы абсолютной погрешности результата измерения массовой концентрации металла вычисляют за формулой:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \rho}{100}. \quad (4)$$

Результат вычислений за формулой (4) закругляют и записывают во вторую значащую цифру.

10.6 Результаты измерений заносят в протокол.

## 11 Контроль погрешности

11.1 Контроль воспроизводимости измерений проводят за расхождением результатов двух повторных единичных измерений массовой концентрации металла в рабочей пробе,  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , выполненных разными исполнителями.

Решение об удовлетворительной воспроизводимости принимают, если выполняется требование:

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d_{\epsilon}, \quad (5)$$

где  $d_{\epsilon}$  – норматив оперативного контроля воспроизводимости для двух повторных измерений и доверительной вероятности  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>,

При неудовлетворительных результатах контроля сходимости или воспроизводимости измерений, измерение прекратить, выяснить и устранить причины, которые привели до этого.

11.2 Контроль погрешности измерений проводят по результатам измерения массовой концентрации металла в трех контрольных образцах, полученных с одной пробы воды, а именно:

$\rho$  – в пробе воды, которая анализируется;

$\rho^*$  – в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз ( $r$  должно представлять не меньше, чем 1,5);

$\rho^{**}$  – в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз с введенной добавкой  $\rho_q$ , что должны составлять 50 – 150 % от массовой концентрации металла в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз.

Объем добавки рассчитывают за формулой

$$V_q = \frac{\rho_q \cdot V_n}{\rho_{ст}}, \quad (6)$$

где  $V_q$  – объем добавки, см<sup>3</sup>;

$\rho_q$  – концентрация добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_n$  – объем мерной колбы, которая используется для приготовления контрольного образца с добавкой, см<sup>3</sup>;

$\rho_{ст}$  – концентрация стандартного раствора металла, из которого отбирается добавка объемом  $V_q$ , мг/дм<sup>3</sup>.

Решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при условии:

$$\sqrt{(\rho^{**} - \rho^* - \rho_q)^2 + (r \cdot \rho^* - \rho_{ст})^2} \leq 0,01 \cdot K \cdot \rho, \quad (7)$$

где  $K$  – норматив оперативного контроля погрешности, %.

Если массовая концентрация металла в пробе, которая анализируется, не позволяет выполнить разведение или внесение добавки для получения контрольного образца, который отвечает установленному диапазону измерений, контроль погрешности измерений проводят по результатам измерения массовой концентрации металла в двух соответствующих контрольных образцах.

Если контроль погрешности измерений проводят лишь за добавками или лишь за разведениями, решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при условии:

$$|\rho^{**} - \rho^* - \rho| \leq 0,01 \cdot K' \cdot \rho \quad (8)$$

где  $K'$  – норматив оперативного контроля погрешности за выше указанных условий.

При неудовлетворительных результатах контроля погрешности измерений, измерение остановить, выяснить и устранить причины, которые привели к этому.

11.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят путем полярографирования только что приготовленных градуировочных растворов с массовой концентрацией металлов 0,50 мг/дм<sup>3</sup> и 2,00 мг/дм<sup>3</sup> согласно требованиям п. 8.5. Относительное отклонение полученных массовых концентраций металлов от приписанных значений не должно превышать норматива контроля стабильности соответствующей градуировочной характеристики.

Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики составляет:

для измерений массовой концентрации хрома (VI) - 10 %;

для измерений массовой концентрации меди(II) - 14 %;

для измерений массовой концентрации кадмия(II) - 6 %;

для измерений массовой концентрации цинка(II) - 14 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора,

выполняют повторное измерение этого раствора с целью исключения результата измерения, которое содержит чрезмерную погрешность. В противном случае градуировочную характеристику строят сызнова.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при замене реактивов.

## 12 Нормативные ссылки

В этом документе использованы ссылки на такие стандарты и нормативные документы (далее - НД):

Обозначения НД	Наименование НД	Пункт МВИ
ГОСТ 12.1.005	ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования	5.2
ГОСТ 427	Линейки измерительные металлические. Технические условия	3.1.2
ГОСТ 1770-	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия	3.1.3, 3.1.6
ГОСТ 3118	Кислота соляная. Технические условия	3.2.2
ГОСТ 3760	Аммиак водный. Технические условия	3.2.3
ГОСТ 3773	Аммоний хлористый. Технические условия	3.2.4
ГОСТ 4108	Барий хлористый. Технические условия	3.2.5
ГОСТ 4461	Кислота азотная. Технические условия	3.2.6
ГОСТ 6709	Вода дистиллированная. Технические условия	3.2.1
ГОСТ 9293	Азот газообразный и жидкий. Технические условия	3.3.1
ГОСТ 10157	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия	3.3.1
ГОСТ 12026	Бумага фильтровальная. Технические условия	3.3.3
ГОСТ 24104	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия	3.1.7
ГОСТ 25336	Посуда и оборудование лабораторные	3.4.1, 3.4.2

	стеклянные. Типы, основные параметры и размеры	
ДСТУ 27384	Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств	2
ГОСТ 29169	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой	3.1.4
ГОСТ 29227	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования	3.1.5
КНД 211.1.0.009-94	Гідросфера. Відбір проб для вимірювання складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення	8.6

## Приложение А

### Справочный

Рекомендации относительно расчетов границ суммарной относительной погрешности измерений в промежуточных точках диапазона измерений массовой концентрации металлов

Значение границ суммарной относительной погрешности измерений в любой промежуточной точке диапазона измерений массовой концентрации металлов рассчитывают за формулой А.1, исходя из предположения о линейной зависимости погрешности измерений от концентрации:

$$\delta_i = \delta_n + \frac{(\rho_i - \rho_n)(\delta_v - \delta_n)}{\rho_v - \rho_n}, \quad (\text{A.1})$$

## Приложение Б

### Справочный

Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов по методу стандартных добавок

Массовую концентрацию металлов можно также рассчитывать по методу стандартных добавок. В этом случае после снятия исходной полярограммы в этот же раствор вносят такие добавки стандартных растворов металлов, чтобы высота пика увеличилась приблизительно в 2 раза. Измеряют линейкой высоты пиков на полярограмме с добавкой стандартного раствора и без добавки.

Массовую концентрацию металлов в ячейке,  $\rho_{\text{яч}}$ , по методу стандартных добавок определяют за формулой:

$$\rho_{\text{яч}} = \frac{\rho_{\text{ст}} * H_0 * \Delta V}{(H \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} - H_0) * V_0}, \quad (\text{Б.1})$$

где  $\rho_{\text{ст}}$  - концентрация стандартного раствора металла, которые определяют, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta V$  - объем добавки стандартного раствора металла, которые определяют, см<sup>3</sup>;

$H_0$  - высота пика металла, которые определяют, к введению добавки стандартного раствора, см<sup>3</sup>;

$H$  - высота пика металла, которые определяют, после введения добавки стандартного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_0$  - общий объем раствора в ячейке, см<sup>3</sup>;

Массовую концентрацию металла в исходной пробе определяют за формулой:

$$\rho = \rho_{\text{яч}} * k, \quad (\text{Б.2})$$

где  $k$  - степень разведения пробы.

### 1.3.3. Литература к разделу 1.3

1. Вяселев М.Р. Развитие теории, методов и аппаратуры вольтамперометрии за 50 лет // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 7. – С. 723 – 727.
2. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
3. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
4. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир, 1965. – 559 с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
6. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. // Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. Под ред. Неймана Е.Я. – М.: Химия. – 1990. – 240 с.
7. Воробьева Л.А., Орлов Д.С. Полярографические методы исследования почв. – М.: МГУ, 1972. – 280 с.
8. Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. – Харьков: Институт монокристаллов. – 2007. – 256 с.
9. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2.: Учебное пособие для вузов / Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш.шк. – 2002. – 344 с.
10. Турьян Я.И., Рувимский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталитметрия. – М.: Химия. – 1998. – 268 с.
11. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. – М.: Химия. – 1980. – 332 с.
12. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. – М.: Химия. – 1975. – 352 с.
13. MBV 081/12-0080-03 Зворотні води. Методика виконання вимірювань масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) и цинку(II) при сумісній присутності в очищених зворотних водах полярографічним методом / Васюков О.Є., Калініченко О.О., Черевик Г.В., Кабаненко Л.Ф. / Харьков: УкрНДІПЕП, 2003. – 25 с.

## 2. Оптические методы анализа (Дрозд А.В.)

Оптические методы анализа базируются на взаимодействии излучения с веществом. Как результат такого взаимодействия можно регистрировать такие экстенсивные сигналы:

- изменения интенсивности лучей после поглощения света (абсорбционная спектроскопия),
- интенсивность излучения света (эмиссионная, люминесцентная спектроскопия)
- изменения в других характеристиках излучения (поляриметрия, дифракционные методы, рассеяние и др..)

Интенсивным параметром аналитического сигнала (АС) в оптических методах есть длина волны излучения. Форма спектров в зависимости от длины волны имеет вид кривой с максимумом. Положение максимума является характеристикой компонента, который поглощает или излучает свет и используется как качественный признак.

Оптические методы используют широкий электромагнитный спектр - от радиоволн до  $\gamma$ -излучение. В таблице 2.1 приведенная схема взаимосвязи электромагнитных диапазонов и использования излучения в методах.

Аналитические функции абсорбционных методов подобные между собой и связь между АС – светопоглощение,  $A$ , absorbance - и концентрацией компонента ( $c$ ), что поглощает свет, в общем виде довольно простая  $A = kc$ . (детальнее см. 2.1.)

Аналитические функции эмиссионных методов также имеют общий состав. Если не учитывать природу возбуждения, интенсивность эмиссии ( $I$ ) в известных границах также прямо пропорционально зависит (см. 2.2.) от концентрации компонента, который излучает свет:  $I = kc$ .

В этом разделе рассматриваются такие методы молекулярной спектроскопии: молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия), фотолюминесцентная (флуоресцентная) спектроскопия (спектрофлуориметрия) и поляриметрия



Таблица 2.1.

Взаимосвязь переходов в молекулах при возбуждении, электромагнитных диапазонов и использования излучения в молекулярных оптических методах

Тип перехода	Название диапазона	Длина волны (1нм=10 <sup>-9</sup> м)	Тип спектроскопии
Остановка ядра	радиочастотный	> 0.1 м	ЯМР (ядерный магнитный резонанс)
Остановка электрона	микроволновой	0.1 – 0,01м	ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) Микроволновая спектроскопия
молекулярные колебания	Далекий ИК Инфракрасный (ИК) Ближний ИК	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> м 10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup> м 10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup> м	Абсорбционная ИК спектроскопия
Валентные электроны и электроны хим. связей	Видимый	800-400нм	Спектрофото-метрия, спектрофлуори-метрия и прочие
	УФ	400-100нм	
	Далекий УФ	100-10 нм	Спектроскопия фотоэлектронов
Электроны внутренних оболочек	Рентгеновский (R)	10-1 нм  1-0,1 нм	R-Абсорбционная, эмиссионная, дифракционная спектроскопия, О-же спектроскопия
Ядерный	γ-лучи	< 0.1нм	Месбауэровская спектроскопия

## 2.1. Спектрофотометрический метод

### 2.1.1. Теоретические основы метода

Аналитическая функция спектрофотометрии выражается уравнением закона Бугера

- в дифференциальном виде  $dI = -I k dl$  (2.1)

- в интегральном, как следствие интегрирования в пределах  $I_0 - I_l$  и  $0 - l$

$$\int_{I_0}^I dI / I = -k \int_0^l dl$$

$$\ln \frac{I_l}{I_0} = 2.303 \lg \frac{I_l}{I_0} = 2.303 A = -kl \quad (2.2)$$

где  $I$  – интенсивность светового потока ( $I_0$  до взаимодействия с компонентом, который поглощает,  $I_l$  – после взаимодействия – на выходе с образца),  $l$  – длина светового пути в материале, который содержит компонент, который поглощает свет,  $[l] = \text{см}$ .

$A$  – светопоглощение (absorbance (англ.), оптическая плотность (устаревший термин)). Коэффициент  $k$  зависит от концентрации и природы компонента и как следствие – от длины волны излучения, то есть природа компонента предопределяет поглощение в определенном спектральном диапазоне.

Закон Бугера строго выполняется для монохроматического плоско параллельного луча и системы частиц в однородной фазе, уподобленных материальным точкам, которые не взаимодействуют между собой и с другими компонентами системы.

Отношение интенсивности  $I_l$  к  $I_0$ , а при измерении АС отношения величин соответствующих фототоков называют «светопропускание»  $[T]$  (2). Связь между  $A$  и  $T$ :

$$A = -\lg T = \varepsilon C l = K c l \quad (2.3)$$

где,  $C$  – молярная концентрация (моль/дм<sup>3</sup>),  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (МКП),  $[\varepsilon] = \text{дм}^3 / (\text{моль} \times \text{см})$  (светопоглощение образца с  $l=1.0$  и концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>).

$K$  – удельный коэффициент поглощения (ПКП)  $[K] = \text{дм}^3 / (\text{г} \times \text{см})$ ,  $c$  – массовая концентрация  $[c] = \text{г/дм}^3$ .

Спектры поглощения выражают в координатах  $\lg \varepsilon - \lambda$ ,  $\varepsilon - \lambda$  или  $A - \lambda$ . В последнем случае указывают концентрацию вещества и размер рабочего слоя образца (кюветы).

Спектрофотометрия в анализе использует разные модификации метода. Эти разновидности часто зовут спектрофотометрическими методами анализа. Среди методов спектрофотометрии выделяют: метод разностной спектрофотометрии (старое название – метод дифференциальной спектрофотометрии), метод многокомпонентной спектрофотометрии, метод производной спектрофотометрии.

В разностной спектрофотометрии измерения светопоглощения проводят относительно образца (стандартного раствора) с известной концентрацией:

$$A_{\text{випр}} = A_x - A_{\text{см}} = \varepsilon \times (C_x - C_{\text{см}}) \times l \quad (2.4)$$

Разные методы измерений в разностной спектрофотометрии описаны в [2].

Метод позволяет проводить измерение для растворов с высоким значением светопоглощения ( $A > 2$ ). Для измерений в этом методе существенно возрастают систематические погрешности (см. 2.1.2).

Метод многокомпонентной спектрофотометрии [3] базируется на принципе аддитивности светопоглощения. Измерение суммарного светопоглощения нескольких ( $m$ ) компонентов системы при  $n$  разных длинах волн обеспечивает формирование системы  $n$  уравнений, решение которой приводит к определению концентраций  $m$  компонентов.

$$A_i = \sum_{j=1}^m \varepsilon_{ij} \times C_j \times l, j=1 \dots m, i=1 \dots n, n \geq m \quad (2.5)$$

Производная спектрофотометрия [4,5] рассматривает особенности дифференцирования аналитического сигнала по длине волны. Аналитическая функция метода имеет вид:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \times C \times l \quad \text{или} \quad \frac{d^n A}{(d\lambda)^n} = \frac{d^n \varepsilon}{(d\lambda)^n} \times C \times l \quad (2.6)$$

Первую производную можно получить и экспериментально (аналоговое дифференцирование, двухволновая спектрофотометрия [4]) и расчетным методом (например, полиномиальное дифференцирование). Производные высших порядков получают расчетными методами [5].

Иногда метод дополняют вариантами, которые созданы при объединении с другими методами: экстракционно-

фотометрический, фотометрическое титрование и др. В случае использования разных вариантов градуирования можно встретить названия: спектрофотометрический метод градуировочного графика, спектрофотометрический метод добавок, метод среднего коэффициента поглощения.

Метод градуировочного графика предусматривает построение функциональной зависимости светопоглощения ( $A$ ) от концентрации аналита в виде  $A = a + bc$ , где  $a, b$  – параметры градуировочной зависимости. Для них расчетов применяют линейный МНК (см. Приложение 1).

Метод добавок используют в тех случаях, когда основа объекта анализа меняет характеристики среды в котором проходит измерение светопоглощения и, как следствие в анализе не воспроизводятся условия градуирования  $c_1 = c_{доб} \times A_1 / (A_2 - A_1)$

где,  $A_1, A_2$  – светопоглощения раствора без добавки и с добавкой,  $c_{доб}$  – концентрация добавки.

Метод среднего коэффициента поглощения используется в тех случаях, когда известно что в использованном диапазоне концентраций выполняется закон Бугера-Бера.

## 2.1.2 Инструментальные погрешности спектрофотометрии

Измерение фототоков в спектрофотометрии отягощены случайными и систематическими погрешностями. В [1] приведена библиография исследований погрешностей спектрофотометрических измерений.

### Случайные погрешности фотометрических измерений.

После опубликования работ Н.П.Комаля и В.П. Самойлова [6-8] была общепризнанна модель, согласно которой случайная погрешность измерений величины фототока имеет две составляющих: аддитивную, обусловленную колебаниями темнового тока фотодетектора и мультипликативную, обусловленную нестабильностью фототока - пропорциональную величине измеренного сигнала.

$$\text{В общем случае } S(I_I) = (K_I + (K_0 - K_I) 10^{-A}) S \quad (2.7)$$

где,  $A$  – светопоглощение образца,  $K_0 S = S(I_0)$  – стандартное отклонение измеренного сигнала фототока для  $I_0$ ,  $S$  – среднеквадратичная погрешность отсчетного вольтметра,  $K_I S =$

$S(I_{T.C.})$  — стандартное отклонение измеренного сигнала для темнового тока. После учета выражения (2.7) в уравнении сложения погрешностей, предложенному Шмидтом [9]

$$S_{A,r} = \frac{1}{A} \sqrt{\sum \left[ \frac{\partial(\lg \frac{I_0}{I_1})}{\partial I} \right]^2} = \frac{\ln(10) \times S}{A \times 10^{-A}} \sqrt{\frac{S_{I_0}^2}{I_0^2} + \frac{S_{I_1}^2}{I_1^2}}, \quad (2.8)$$

получаем уравнение для расчетов относительной случайной погрешности измерений светопоглощения:

$$S_{A,r} = \frac{\ln(10) \times S}{I_0 \times A \times 10^{-A}} \sqrt{K_0^2 + (K_1 + (K_0 - K_1)10^{-A})^2}, \quad (2.9)$$

Абсолютная величина составляющей погрешности, обусловленной темновым током, не зависит от длины волны излучения, а зависит от фотодетектора. Именно поэтому, измерение с разными фотодетекторами (измерение на разных приборах) в области высоких значений светопоглощения может иметь разные погрешности. Величина составляющей погрешности измерения, обусловленной фототоком зависит от длины волны, вследствие зависимости чувствительности фотоприемника от длины волны, и зависимости интенсивности света излучателя от длины волны. Это предопределяет изменение от длины волны величины относительного стандартного отклонения как  $(S^2(I_0)_r)$  так и  $S^2(I_1)_r$  и, как результат  $S_A$ .

Значение коэффициентов  $K_0$  и  $K_1$  можно оценить с системы уравнений (2.10), сформированной после измерений  $S_A^2$  при разных  $A$  и одной и той же длине волны.

$$\frac{S_A^2 10^{-2A}}{\ln^2(10) S^2} = K_0^2 + (K_1 + (K_0 - K_1)10^{-A})^2 \quad (2.10)$$

#### Систематические погрешности фотометрических измерений.

Инструментальные систематические погрешности спектрофотометрии связаны с немонахроматичностью регулярного светового луча и рассеянным светом, который присутствующий на выходной щели монохроматора. Базируясь на принципиальной схеме фотометрических измерений (рис. 2.1) можно получить модель для описания систематических погрешностей.

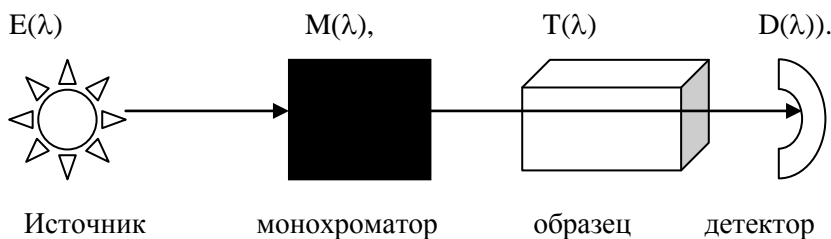


Рис. 2.1. Принципиальная схема фотометрического прибора

Измеренная величина аналитического сигнала является результатом интегрированного взаимодействия функционалов источника излучения ( $E(\lambda)$ ), монохроматора ( $M(\lambda)$ ), образца ( $T(\lambda)$ ) и детектора ( $D(\lambda)$ ) [10].

$$A = \lg \frac{\int_0^{\infty} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E(\lambda) M(\lambda) T(\lambda) D(\lambda) d\lambda} \quad (2.11)$$

Диапазон интегрирования можно ограничить спектральным диапазоном источника излучения и рабочим диапазоном фотодетектора:  $\{\lambda_0 - \lambda_N\}$ . Функционал монохроматора выделяет регулярное излучение  $\{\lambda_{\square} - \lambda_n\}$  близ позиции измерения  $\lambda_k \pm \Delta\lambda$ . Интегральное выражение превращается:

$$\int_0^{\infty} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_n}^{\lambda_N} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda = I_{0, \{\lambda_0 - \lambda_1\}}^{роз} + I_{0, \{\lambda_1 - \lambda_n\}}^{рег} + I_{0, \{\lambda_n - \lambda_N\}}^{роз} = I_{0.}^{рег} + I_{0.}^{роз} \quad (2.12)$$

из соотношения последних оценивают уровень рассеянного света

$$\Theta = \frac{I_{0.}^{роз}}{I_{0.}^{рег}}, \quad (2.13)$$

а выражение (2.8) преобразуется к виду:

$$A_i^{изм} = \lg \frac{I_{0,i}^{pez} + I_0^{розс}}{I_{0,i}^{pez} 10^{-A_i^{действ}} + I_1^{розс}} = \lg \frac{1 + \theta_i}{10^{-A_i^{действ}} + \theta_i}; \quad (2.14)$$

где  $i$  – индекс длины волны при которой проводится измерение светопоглощения

Модель предусматривает неизменность интенсивности рассеянного света при прохождении луча через образец  $I_0^{розс} = I_1^{розс}$ . В общем случае надо учитывать и частичное поглощение образцом рассеянного света, но в этом случае алгоритм усложняется [11].

Если провести измерение светопоглощения того самого образца при разной рабочей длине кювета  $l_1$  и  $l_2$  на одной и той же длине волны, из уравнения (2.11) получаем выражение для кажущегося уровня рассеянного света:

$$\theta_i = \frac{10^{A_{изм,i} - A_{действ,i}} - 1}{1 - 10^{A_{изм,i}}} = \frac{10^{A_{2,i} - \frac{l_2}{l_1} A_{1,i}} - 1}{1 - 10^{A_{2,i}}}, \quad (2.15)$$

где,  $A_{1,i}$ ,  $A_{2,i}$  – светопоглощения соответственно при  $l_1$  и  $l_2$ . рабочая длина кюветы подбирается так, чтобы светопоглощения  $A_{1,i}$  не былиотягощены систематической погрешностью:  $l_1 < l_2$ , и  $A_1 < A_2$ .

Преобразованное уравнение (2.15), при известном кажущемся уровне рассеянного света ( $\theta_i$ ), позволяет решать обратную задачу, то есть оценить предельные светопоглощения с заданной систематической погрешностью, которая, например, не превышает случайную составляющую:

$$A_{lim,i} = \lg[\theta_i^{-1}(1 + \theta_i - 10^{A_{изм,i} - A_{действ,i}})] = \lg(1 + \theta_i^{-1} - \theta_i^{-1} 10^{-S_A}) \quad (2.16)$$

Область значений  $0.0 < A_i < A_{lim,i}$  в дальнейшем будем называть однородной областью – в этой области систематические погрешности не превышают по абсолютной величине случайные погрешности измерений.

Частичное поглощение образцом рассеянного света можно учесть за таким алгоритмом [11]:

Готовят четыре раствора вещества, которое поглощает свет в исследуемом диапазоне, с концентрациями  $C_0$ ,  $C_S$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ . Первый раствор имеет светопоглощения в диапазоне исследований  $A_0 = 0,4-0,6$ . Второй раствор с концентрацией  $C_S$  должен иметь  $A_S = 1,5-2,0$ .

Третий и четвертый растворы готовят так, чтобы  $C_1 \cdot C_s = C_0$ ,  $C_2 \cdot C_s = 2C_0$ . Проводят измерение светопоглощения первого раствора относительно растворителя ( $A_{0i}$ ), а третьего и четвертого растворов относительно второго. ( $A_{0i}, A_{0i}$ ). Решая квадратное уравнениями вида (2.17) находят светопоглощения рассеянного света ( $A_{PCi}$ ) раствором с концентрацией  $C_0$ .

$$10^{A_{2,i}} [10^{A_{1,i}-A_{0,i}} - 1] x_i^2 - 10^{A_{1,i}} [10^{A_{2,i}-2A_{0,i}} - 1] x_i + 10^{A_{2,i}-2A_{0,i}} - 10^{A_{1,i}-A_{0,i}} = 0 \quad (2.17)$$

где,  $x_i = 10^{A_{PC,i}}$ ,  $\varepsilon_{PC,i} = \frac{-\lg x_i}{C_0 l}$  - коэффициент поглощения

рассеянного света.

Уровень рассеянного света в спектрофотометре с учетом частичного поглощения образцом рассеянного света можно рассчитать из уравнения. (2.18).

$$\theta_i = 10^{-A_s + \varepsilon_{PC,i} (C_1 - C_s)} \frac{10^{A_{1,i} - A_{0,i}} - 1}{1 - 10^{A_{1,i} - A_{PC,i}}} \quad (2.18)$$

Действительное светопоглощение ( $A_{действ,i}$ ) из измеренного ( $A_{измер,i}$ ) можно рассчитать по уравнению (2.19) итеративным способом:

$$A_{действ,i} = A_{измер,i} + \lg[(1 + \theta_i) 10^{(\varepsilon_s - \varepsilon_{PC,i}) C_s} (1 - 10^{A_{изм,i} - A_{PC,i}})]; \quad (2.19)$$

где  $A_{PC} = \varepsilon_{PC,i} (C - C_s) l = \varepsilon_{PC,i} (\varepsilon_i) A_{действ,i}$ , как начальное приближение нужно использовать  $A_{PC} = (\varepsilon_{PC,i} / \square \varepsilon_i) A_{измер,i}$ .

Модель, которая описывает проявление погрешностей немонохроматичности светового потока можно получить, если рассмотреть интеграл (2.12) в пределах регулярного излучения:

$$\int_0^\infty E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda \cong \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda = \sum_{i=1}^n I_{0i} = I_{0,\{\lambda_1 - \lambda_n\}}^{pez} \quad (2.20)$$

Тогда, после пренебрежения погрешностями рассеянного света и принятия условия  $I_{0,1}^{pez} = I_{0,2}^{pez} = \dots = I_{0,n}^{pez} = I_{0,i}^{pez}$ , которое в небольшом спектральном диапазоне выполняется достаточно строго, уравнение (2.14) можно записать в виде (2.21).



$$A_i^{изм} = \lg \frac{I_{0,1}^{pec} + I_{0,2}^{pec} + \dots + I_{0,n}^{pec}}{I_{0,1}^{pec} \times 10^{-A_1^{действ}} + I_{0,2}^{pec} \times 10^{-A_2^{действ}} + \dots + I_{0,n}^{pec} \times 10^{-A_n^{действ}}} = \lg \frac{n}{\sum_{i=1}^n 10^{-A_i^{действ}}} \quad (2.21)$$

Последнее уравнение выполняется в случае измерений в пределах однородной области

### 2.1.2.1 Лабораторная работа 2.1 Градуировка и юстировка спектрофотометров.

1. Юстировку источников излучения проводят в присутствии преподавателя или инженера.

а) Снять кожух и освободить доступ к лампам “накаливания” и “дейтериевой”

б) Установить отсчет длин волн излучения на область 540-550 нм (зелено-желтая окраска)

в) Открыть максимально “щель” и регулируя положение лампы в трех измерениях добиться равномерного однородного светового пятна на входе к камере фотодетектора. Обращают внимание на то, чтобы луч на зеркале отражения перед входной щелью не выходил за пределы зеркальной поверхности – в противном случае в оптической системе монохроматора увеличивается доля рассеянного света.

2. Контроль соответствия шкалы длин волн проводят с применением ртутной лампы (ДРГС-12). Проводят в присутствии преподавателя или инженера

а) Устанавливают лампу на место дейтериевой. Включают спектрофотометр. Градуирования проводят через 30-40 мин.

б) Провести юстировку лампы ДРГС-12 (см. п. 1).

в) Щель уменьшить к минимуму.

г) Подключить к исходным клеммам прибора цифровой или чувствительный аналоговый милливольтметр.

д) Меняя постепенно длину волны в области 545-547 нм, зафиксировать, при каком положении отсчета длины волны достигается максимум величины отсчета на. цифровом или аналоговом милливольтметре

е) Если это положение отвечает  $\lambda=546,1 \pm 0,1$  нм нужно считать, что прибор отвечает требованиям, которые предъявляют к спектрофотометрам.

е) Если установлено несоответствие требованиям, то с помощью специального устройства (ключа) регулируют монохроматор.

### **2.1.2.2. Лабораторная работа 2.2 Проверка работы приборов с применением специальных растворов.**

Для проверки показаний светопоглощения используют специальные растворы. В этой лабораторной работе используют щелочной раствор хромата калия [12, стр.216-217].

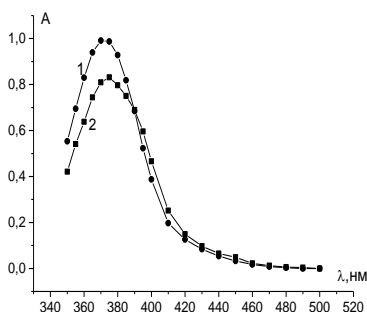
а) Стандартный раствор хромата калия. Растворяют 0,0400 г  $K_2CrO_4$  в 0,05 моль/дм<sup>3</sup> КОН. С помощью этого же раствора щелочи переносят раствор в мерную колбу вместительностью 1.000 дм<sup>3</sup> и разводят до метки этим же раствором щелочи. После перемешивания не фильтрованный раствор применяют для проверки правильности работы спектрофотометра.

Сопоставление графиков измеренного спектра поглощения со стандартным позволяет проявить сдвиги, обусловленные несоответствием монохроматора требованиям измерений. Можно также ориентировочно отметить верхнее значение светопоглощения при котором уже значительно проявляются систематические погрешности. Примеры результатов таких измерений приведены на рис. 2.2.

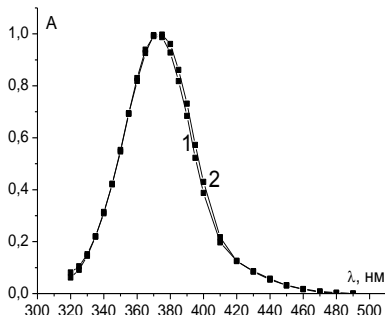
Таблица 2.2. Светопоглощения стандартного раствора хромата калия. Толщина поглощающего слоя 1,000 см.

$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A
215	1,4318	300	0,1518	385	0,8182
220	0,4559	305	0,0809	390	0,6840
225	0,2218	310	0,0458	395	0,5229
230	0,1675	315	0,0454	400	0,3872
235	0,2076	320	0,0620	410	0,1972
240	0,2933	325	0,0915	420	0,1261
245	0,3893	330	0,1457	430	0,0841
250	0,4962	335	0,2187	440	0,0535
255	0,5719	340	0,3143	450	0,0325
260	0,6345	345	0,4202	460	0,0173
265	0,6968	350	0,5528	470	0,0083
270	0,7447	355	0,6946	480	0,0035

275	0,7620	360	0,8297	490	0,0000
280	0,7235	365	0,9393	500	
285	0,5952	370	0,9914		
290	0,4295	375	0,9872		
295	0,2782	380	0,9281		



А



Б

Рис. 2.2 Сопоставление спектров поглощения щелочного раствора хромата калия: 1- данные из таблицы 2.2. 2- виміряно на фотометре КФК-3.(А) и на спектрофотометре СФ-46 (Б)

### 2.1.2.3. Лабораторна работа 2.3 Измерение случайной составляющей погрешности для фотометра и спектрофотометра в широком диапазоне светопоглощений.

**Цель:** Измерить зависимость погрешности измерений светопоглощения от измеренной величины.

**Оборудование, реактивы, растворы:** спектрофотометр, фотометр, кюветы для измерений с рабочей толщиной 1,00 см; 2,00см. Стандартный раствор хромата калия (см. ЛР№1 ). Прибор готовят к измерениям согласно техническим условиям.

**Выполнение измерений.** Выполняют измерение светопоглощения с многократным повторением измерений одной и той же самой величины при  $n=20-25$ . Рассчитывают среднее значение  $A$  и среднеквадратичную погрешность  $S_A$ .

$$S_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2 / (n-1)} \quad (2.22)$$

**1 вариант.** Измерения проводят при  $\lambda=370, 380, 390, 400, 410, 420\text{нм}$  в кюветах с рабочей толщиной  $1\text{см}$ , при  $\lambda= 380,385, 390\text{нм}$  в кюветах с рабочей толщиной  $2\text{см}$ . После обработки всех измерений строят график зависимости  $s_A$  от  $A$ , и  $s_{A,r}$  от  $A$ . Результаты отображают в таблице по форме:

Табл. 2.3.

№	$\lambda$ , нм	A стандарт. раствора	$l$ , см	Измеренные значения, $n>20$	A среднее	$s_A$	$s_{A,r}$
1	375	0,9872	1,00				
2	380	0,9281	1,00				
3	390	0,6840	1,00				
4	400	0,3872	1,00				
5	410	0,1972	1,00				
6	420	0,1261	1,00				
7	380	1,956	2,00				
8	385	1,636	2,00				
9	390	1,368	2,00				

**2вариант.**

Значение коэффициентов  $K_0$  и  $K_I$  можно оценить из системы уравнений, сформированной после измерений  $S^2_{A,i}$  при разных  $A$  за уравнением (2.10)

Два уравнения (2.17a и 2.17b), сформированных из измерений при  $A_{i1}=0$  и  $A_{i2}=1.5-2,0$ .

$$a) K_0 = \frac{S_{I_0}}{S}; \quad (2.23)$$

$$b) (1 - 10^{-A_2}) K_{II}^2 - 2K_{0i} (1 - 10^{-A_2}) K_{II} + \frac{S_{A,i}^2 10^{-2A_2}}{S^2 \ln^2(10)} - K_{0i}^2 (1 + 10^{-2A_2}) = 0$$

Значение  $S$  можно взять по паспортным данным вольтметра или принять значение, которые равняется 1-2 единице последнего разряда шкалы прибора.

Табл. 2.4.

№	$\lambda$ , нм	A стандарт. раствора	$l$ , см	Измеренные значения, $n>20$	среднее	$s^2_A$	$K_0$	$K_I$
1	380	0	2.00	$I_{0,i} =$	$\overline{I_{0,i}} =$	$S_{I_{0,i}} =$		-----
2	380	1,956	2,00	$A_i =$	$A_{i=...}$	$sa = ...$	-----	

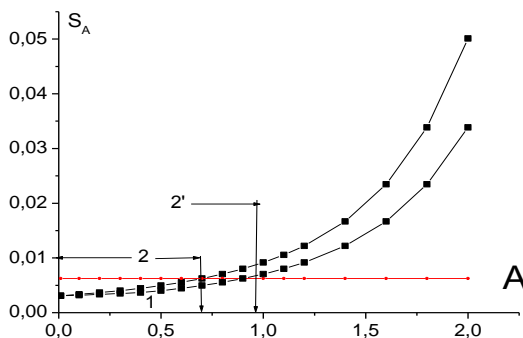
После решения системы по известным  $K_0$  и  $K_I$  рассчитывают  $S_A^2$  для светопоглощений в диапазоне 0,2 -1,8. Результаты отображают в таблицах по форме:

Табл. 2.5

A	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
$S_A$										
$S_{Ar}$										

По результатам расчетов строят графики зависимости  $S_A$  и  $S_{Ar}$  от  $A$ . На их основании строят заключения относительно диапазона измерений на данном приборе - выделяют область, в которой  $S_{Ar}$  не превышает более, чем в два раза  $S_{Ar(min)}$ , которые определяют из построенной зависимости ( $S_{Ar} \leq 2S_{Ar(min)}$ ). В некоторых случаях измерений (например, багатохвильовая спектрофотометрия) метод вычисления результатов базируется на принятии модели об  $S_A = \text{const}$ , и тогда измерение желательно проводить в диапазоне  $A$ , для которого  $S_A \leq 2S_{A(min)}$ .  $S_A$ ,  $S_{A(min)}$  - определяют по построенному графику.

Общий вид таких измерения приведены на рис. 2.3.



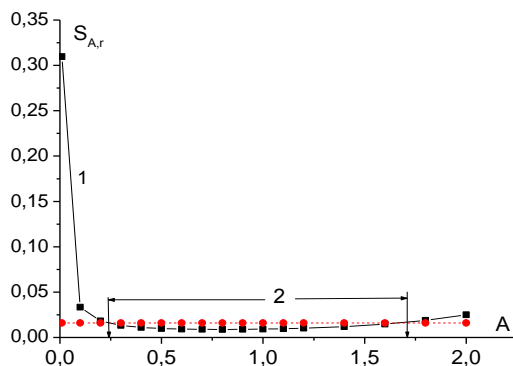


Рис. 2.3 Погрешности фотометрических измерений

1 – стандартное отклонение светопоглощения: абсолютное ( $S_A$ ) сверху, относительное ( $S_{A,r}$ ) внизу; 2(2') – интервал значений светопоглощения в котором стандартное отклонение меньше удвоенного наименьшего.

#### 2.1.2.4. Лабораторная работа 2.4 Определение уровня рассеянного света в спектрофотометрах.

##### Определение области однородных измерений для фотометра и спектрофотометра

**Цель:** Измерить зависимость кажущегося уровня рассеянного света от длины волны в фотометре КФК-3 и спектрофотометре СФ-46 на примере одного и того же образца. Оценить предельные значения светопоглощения выше которых систематическая погрешность, обусловленная рассеянным светом, превышает случайную составляющую погрешности измерений.

**Оборудование, реактивы, растворы:** спектрофотометр (СФ-46) или фотометр КФК-3, кюветы для измерений с рабочей толщиной 0,50 см; 2,00 см, 3,00 см. Растворы красителей с полосами поглощения в разных спектральных диапазонах: *п-нитрофенол* в щелочной среде; ксиленоловый оранжевый в кислой среде, малахитовый зеленый, 1- 2- (пиридилазо)-резорцин, родамин 6Ж, бриллиантовый зеленый, метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый.

Прибор готовят к измерениям согласно техническим условиям.

**Выполнение измерений.** Для одного и того же образца раствора измеряют светопоглощения в кюветах с рабочим пластом  $l_1=0,50$  см и  $l_2=3,00$  см. Измерения проводят в диапазоне длин волн для которых  $A(l_1)>0,15$  с шагом 5 нм. Расчеты уровня рассеянного света проводят по уравнению:

$$\theta_i = \frac{10^{(A_{измер,l=3,i} - \frac{l_2}{l_1} A_{измер,l=0,5,i})} - 1}{1 - 10^{A_{измер,l=3,i}}}, \quad (2.24)$$

где  $A$  - светопоглощения при указанных длинах волн,  $i$ -индекс длины волны.

Используя уравнение (2.24) делают оценку предельных значений светопоглощения.

$$A_{lim,i} = \lg\left(1 + \frac{1 - 10^{-S_A}}{\theta_i}\right) \quad (2.25)$$

Результаты отображают в таблице по форме 2.5

Таблица 2.5

№	$\lambda, \text{nm}$	$A_{измер,l=0,5,i}$	$A_{измер,l=3,i}$	$\theta_i$	$A_{lim,i}$
1	$\lambda_1$				
2	$\lambda_2$				
3	$\lambda_3$				
.....	...				
n	$\lambda_n$				

По результатам расчетов строят графики зависимости от длины волны  $A_{lim,i}; A_{визир,l=0,5,i}$  -  $\lambda$ , нм. и  $\theta_i$  -  $\lambda$ , нм.

Область измерений на спектрофотометре, ограниченная значениями  $A_{lim}$  от длины волны  $\lambda$ , нм, однородная. При использовании прибора в фотометрическом анализе рекомендуется строить градуировочную зависимость в пределах однородной области. В противном случае значения светопоглощения за пределами этой области будут иметь большую погрешность, а погрешность градуирования в целом будет завышена.

Пример приведен на рис. 2.3

Из приведенного примера видно, что строгое выполнение линейной зависимости между значениями светопоглощения и концентрацией  $n$ - нитрофенола на КФК-3 возможно в довольно

ограниченном интервале  $A < 0,3$ , а при  $A > 0,3$  систематична погрешность превышает случайную составляющую измерений светопоглощения. Для спектрофотометра область однородных измерений несколько выше и самое большое значение 0,61-0,63 допустимое при 395-410 нм.

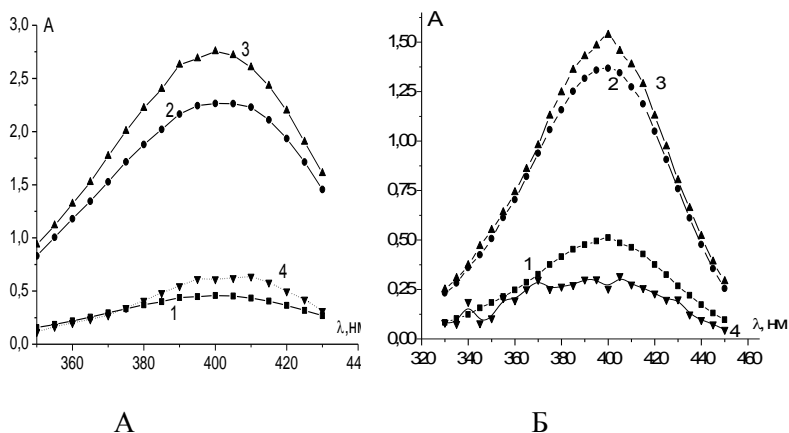


Рис.2.3. Определение однородной области измерений с использованием раствора *p*-нитрофенола на СФ-46(А) и КФК-3(Б)

1, 2 – измеренные спектры поглощения раствора *p*-нитрофенола в кюветах с рабочей длиной соответственно  $l=0,5$  см и  $l=3$  см для СФ-46 и  $l=1$  см и  $l=3$  см для КФК-3. При измерении на КФК раствор *p*-нитрофенола развели в 2 раза

3 – зависимость (1) увеличенная в 6 раз для спектрофотометра и в три раза для фотометра;

4 – верхняя граница однородной области.



## 2.1.3. Спектрофотометрическое (фотометрическое) определение концентраций компонентов

### 2.1.3.1. Теоретическое обоснование основных процедур методики

Некоторые количественные и качественные измерения МВИ нуждаются в обосновании. Среди них: рабочий диапазон методики, концентрации реагента, который образует аналитическую форму, концентрации маскирующих реагентов, pH буферного раствора, компоненты буферного раствора, длина волны на которой измеряют светопоглощения.

Рабочий диапазон методики зависит от нормы погрешности измерений концентрации. Минимальные погрешности измерения светопоглощения на спектрофотометре находятся в области 0,2-1,2 ( для фотометра – 0,2-0,8). Указанные границы совпадают с диапазоном в котором относительное стандартное отклонение не превышает удвоенное минимальное. Для разных приборов эти диапазоны могут несколько различаться, но в среднем они близкие к указанным. Это значит, если известные МКП ( $\epsilon$ ) или ПКП ( $K$ ) аналитической формы, первую оценку рабочего диапазона ( $C_{min}$  -  $C_{max}$ ) можно сделать из уравнения закона Бугера-Бэра,  $l$  берут из текста методики.

$$\begin{aligned} C_{min} (\text{моль}/\text{дм}^3) &= 0.2/\epsilon l & C_{max} (\text{моль}/\text{дм}^3) &= 0.8/\epsilon l & (2.26) \\ c_{min} (\text{г}/\text{дм}^3) &= 0.2/Kl & c_{min} (\text{г}/\text{дм}^3) &= 0.8/Kl \end{aligned}$$

Иногда при определении примесей в материалах (например, в экологическом мониторинге) допустимая погрешность определения концентрации  $S_C/C < 0.33$ . В таком случае за нижнюю границу рабочего диапазона принимают оценочную границу обнаружения, исходя из условия  $\Delta A_{min} = 3S_A$ .

$$C_{min} = \Delta A/\epsilon l = 3S_A/\epsilon l \quad (2.27)$$

Однако такая нижняя граница будет несколько заниженная, поскольку вместо величины  $S_A$  нужно использовать стандартное отклонение концентрации по методике анализа  $C_{min} = 3S_C$ .

При необходимости оценить рабочий диапазон экстракционно - фотометрической методики по уравнениям (2.26)

рассчитывают характеристики измерений в экстракте  $C_{\min, \max}^{extr}$ , а для методики вводят перерасчет на степень извлечения ( $E$ ).

$$C_{\min, \max} = E \frac{V_{H_2O}}{V_{extr}} C_{\min, \max}^{extr} \quad (2.28)$$

где,  $C_{\min, \max}^{extr}$ ,  $V_{H_2O}$ ,  $V_{extr}$  соответственно предельные концентрации

для экстракта и объемы фаз. В практике анализа норма допустимой погрешности  $S_{C,r}$  может отвечать допустимому значению светопоглощения  $3S_A < A_{\min} < 0.2$ . В таком случае следует учесть изменение относительного стандартного отклонения светопоглощения в зависимости от величины аналитического сигнала:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon} = \frac{S_{C,r}}{S_{A,r}} \frac{S_A}{\varepsilon} \quad (2.29)$$

Расширять рабочий диапазон в сторону увеличения  $A_{\max}$  и соответственно  $C_{\max}$  не принято, потому что верхняя граница диапазона более ограничена систематическими погрешностями, а не случайными.

И, наконец, для каждой методики рабочий диапазон есть одной из приписанных характеристик и устанавливается на базе данных ее метрологической аттестации.

Концентрацию аналитического реагента, который образует аналитическую форму, создают такую, чтобы ее преобладание над концентрацией компонента, который определяют, обеспечивала достаточную полноту выхода аналитической формы. Последнее условие зависит от стехиометрии реакции образования аналитической формы (комплексного, или другого соединения реагента с компонентом), а также от стойкости аналитической формы в присутствии избытка реагента, - в случае реакции комплексообразования эту информацию содержит ступенчатая константа комплексообразования или константа диссоциации. Необходимую концентрацию реагента ( $C_{HiR}$ ) в растворе можно рассчитать по уравнению:

$$C_{H_iR} = nC_M + 10^{-\lg K_j + Z} = nC_M + 10^{pK_{dis,1} + Z} \quad (2.30)$$

где,  $K_j$  – константа реакции  $MR_n^{-1} + H_iR = MR_n + iH^+$ , - ступенчатая константа комплексообразования;  $K_{dis..1} = 1/K_j$  - первая константа диссоциации аналитической формы  $MR_n$ .  $Z$  – число, которое указывает на полноту связывания компонента в аналитическую форму:

$Z = \lg([MR_n]/[MR_{n-1}])$ , При  $Z=0$   $[MR_n]=[MR_{n-1}]$ ; если в методике необходимо создать такую концентрацию реагента, чтобы аналитическая форма содержала 0,99  $C_M$  или 0,01  $C_M$  находилась вне границ аналитической формы то  $Z=2$ .

Концентрацию вспомогательного реагента, который маскирует мешающее влияние других компонентов вводят с учетом нескольких обстоятельств.

Необходимость использования маскировки вытекает из того, что в объекте присутствующий (или может быть присутствующий) компонент, который образует соединение с аналитическим реагентом в тех же условиях, в которых проводится аналитическая реакция.

Для характеристики побочных реакций аналитического реагента используют коэффициент селективности ( $K_{M,B}^{sel} = \frac{\varepsilon_{BR_L}}{\varepsilon_{MR_n}}$ )

определение компонента **М** в присутствии компоненту **В**. Значение коэффициента селективности необходимо измерить или найти в специальной или справочной литературе.

Зная коэффициент, рассчитывают минимальную концентрацию компонента **В** у присутствия которого возможное определение компонента **М**.

$$C_{B,min} = S_A / \varepsilon_A K_{M,B}^{sel} \quad (2.31)$$

где,  $S_A$  – стандартное отклонение аналитического сигнала (светопоглощения).

Если в пределах методики объект анализа содержит компонент **В** в достаточном количества для мешающего влияния, применяют маскирование - концентрацию вспомогательного (маскирующего) реагента вводят в избытке к возможной концентрации компоненту который маскируют.

В случае когда известна ориентировочная концентрация мешающего компонента в объекте анализа с целью экономии реактивов можно рассчитать необходимое количество маскирующего реагента.

С другой стороны при применении маскирования необходимо предусматривать возможность частичного маскирования основного компонента, который определяют по методике.

Необходимым условием является отсутствие значимой систематической погрешности, обусловленной реакцией ( $MR_n + kY = MY_k + nR$ ), в результатах измерения светопоглощения аналитической формы. Если известные константы образования соединений  $MR_n$  ( $\beta_{MR_n}$ ) и  $MY_k$  ( $\beta_{MY_k}$ ), максимальную концентрацию маскирующего реагента для случая измерений предельной концентрации аналита можно оценить из уравнения:

$$C_{Y, \max} = \frac{S_A C_R}{\varepsilon_{MR_n} C_{MR_n, \max}} \beta_{MY_k} \beta_{MR_n}^{-1} \quad (2.32)$$

Степень протекания реакции образования аналитической формы в большинстве случаев зависит от pH.

Допустимый диапазон pH может быть ограничен с одной стороны (с стороны меньших pH). В таком случае выход АФ от pH можно выразить из уравнения равновесия ее образования



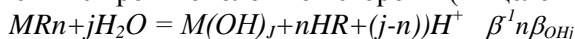
В случае, когда ступенчатые константы комплексообразования близкие, зависимость выхода аналитической формы от pH воспроизводится с использованием общей условной константы  $\beta_n$

$$[MR_n] = C_{M, \max} C_R^n 10^{\lg \beta_n - npH} \quad (2.34)$$

Для оценивания минимального количества реагента в растворе в таком случае в уравнении (2.27) нужно использовать

$$pK_{dis,1} \equiv -\frac{1}{n} \lg \beta_n \quad (2.35)$$

Если в растворе наблюдается конкурирующая реакция (например образование гидроксокомплексов) выход АФ от pH ограничен и с противоположной стороны (в щелочной среде).



$$[MR_n] = \frac{C_M C_R^n 10^{-\lg \beta_{R,n} + \beta_{OH,j} + (n-j)pH}}{1 + C_R^n 10^{-\lg \beta_{R,n} + \beta_{OH,j} + (n-j)pH}} \quad (2.36)$$

При этом можно в методике использовать весь диапазон плато, однако чаще рН для проведения аналитической реакции выбирают в середине или в участке с меньшими значениями рН с целью уменьшения влияния возможных примесей ионов

Компоненты буферного раствора должны быть индифферентными относительно компонента, который определяют и относительно аналитической формы.

При выборе длины волны, на которой измеряют по методике светопоглощение, учитывают такие факторы:.

1. Самая большая чувствительность измерений в максимуме полосы поглощения,  $\square \epsilon(\lambda_{\max}, ) = \max$ .
2. При небольшом смещении полосы поглощения аналитической формы относительно полосы аналитического реагента, концентрация которого всегда присутствует в избытке, измерение светопоглощения относительно раствора с контрольного («холостого») опыта может быть отягощено инструментальными систематическими погрешностями немонохроматичности и рассеянного света. При этом возникает необходимость провести измерение аналитического сигнала на правом склоне полосы поглощения.

#### 2.1.3.2. Лабораторная работа 2.5

##### **а) Методика экстракционно-фотометрического определения ионов Феруму с 1-( 2-пиридилазо)- 2-нафтолом в котловых водах [13]**

Предварительная информация. 1-( 2-пиридилазо)- 2-нафтол (ПАН) образует нейтральные комплексные соединения (хелаты) с многими ионами d-элементов. На рис. 2.3 приведены спектры поглощения некоторых ионов с ПАН в хлороформе, из которого видно, что ионы Феруму (II) образуют **соединение** с индивидуальной полосой поглощения

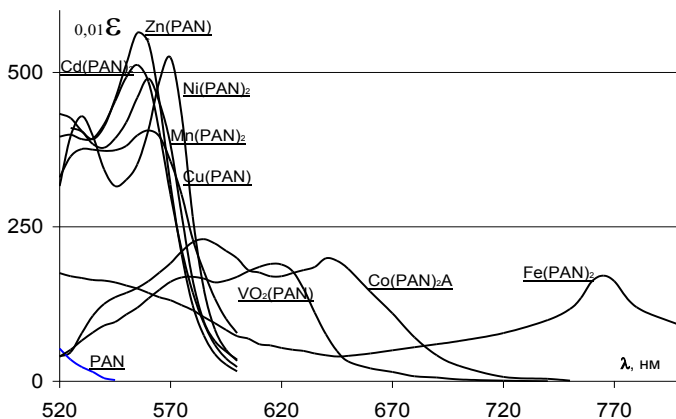


Рис.2.4. Спектры поглощения комплексов ионов с 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтолом в хлороформе.

### 1. Область применения

Методика устанавливает алгоритм определения ионов Феруму в промышленных котловых водах в диапазоне содержимого  $5-50 \text{ мкг/дм}^3$  при выполнении 2-х определений.

Методика обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации ионов Феруму в присутствии ионов  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $V(V)$  с общей их концентрацией, которая не превышает  $4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

### 2. Нормы и характеристики погрешности измерений

Котловая вода используется при достаточно низкой общей электропроводности. Нижняя граница рабочего диапазона методики совпадает с границей открытия Феруму по этой методике..

### 3. Характеристики погрешности измерений

Метрологические характеристики, оцененные для симметрично расположенных точек диапазона

- возможное значение среднего квадратичного отклонения случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости)  $2 \text{ мкг/дм}^3$

- границы интервала  $\pm\Delta$  , который накрывает погрешность среднего с 2-х параллельных измерений с вероятностью  $P = 0.95$  —  $5 \text{ мкг/дм}^3$

#### 4. Метод измерения

Принцип метода: экстракционно-фотометрический метод включает: взаимодействие раствора Феруму(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде с образованием нерастворимого в воде красно-коричневого комплекса ионов Феруму(II) с 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтолом, экстракции его в хлороформ, измерение светопоглощения, пропорционального концентрации ионов Феруму при 765 нм в кюветах с толщиной пласта 1,0 или 2 см

Мешающее влияние от комплексных соединений. 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтол образует в условиях методики малорастворимые комплексы с ионами ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II). Однако поглощение комплекса ионов Феруму имеет изолированную полосу поглощения, поэтому мешающее влияние ионов проявляется за счет реакции связывания реагента с примесными ионами.

#### Нормы затрат рабочего времени на анализы

Для проведения подготовки к анализу ( в том числе градуирования) необходимо 2 рабочих дне (10 академических часов). Анализ по методике при двух параллельных пробах и одном “холостом” опыте проводится за 2,5 ч.

#### 5. Отбор и предварительная обработка проб

Пробы отбирают в соответствии - с ГОСТ 17.1.5.05 5.2

Объем пробы для одного определения должны быть не меньше  $1,0 \text{ дм}^3$ .

Для предупреждения изменения концентрации ионов Феруму при хранении проб, их надо отбирать и сохранять в кварцевом сосуде. Допустимо использование полиэтиленового, стеклянного "пирекс", или фторопластовой сосуда.

Анализ выполняют в день отбора пробы. Если анализ в день отбора не выполняется, пробу консервируют добавлением  $1 \text{ см}^3$  нитратной(1:1) или хлоридной кислоты ( $6 \text{ моль/дм}^3$ ) на  $1 \text{ дм}^3$  пробы.

## 6. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

При выполнении измерений по данной методике используются такие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

- спектрофотометр или фотометр, обеспечивающие измерение в области 760-770 нм;
- кюветы с рабочей толщиной 1,0 или 2 см<sup>3</sup>;
- воронки делительные, вместительностью 1000, 500 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 25336;
- колбы мерные, вместительностью 50, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 1770;
- стаканы вместительностью 100, 600, 1000 см<sup>3</sup>
- пипетки мерные, вместительностью 1, 5, 10 см - согласно ГОСТ 29169;
- вода дистиллирована согласно ГОСТ 6709
- 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтол (индикатор для комплексонометрии) дополнительно очищенный перекристаллизацией с этилового или изопропилового спирта
- Железо (металлическое) согласно ТУ 6092227 или сульфат Феруму(II) согласно ГОСТ 4148,;
- хлороформ- по ГОСТ 20015;
- кислота сульфатная - согласно ГОСТ 4204;
- кислота нитратная - согласно ГОСТ 4461;
- кислота хлоридная - согласно ГОСТ 3118;
- гидроксид натрия - согласно ГОСТ 4328
- тетраборат натрия десяти водный (бура) - согласно ГОСТ 4199
- кислота аскорбиновая - фарм.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

## 7. Требования техники безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать технику безопасности при работе в химической лаборатории, включая правила безопасной работы с кислотами, щелочами, токсичными соединениями. Необходимо строго выполнять правила технической эксплуатации электроизмерительных приборов. Студент должен пройти инструктаж по правилам работы с органическими растворителями и вредными веществами.



## 8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые имеют неполное высшее химическое образование, ознакомленные с методом анализа и успешно сдали «допуск» преподавателю.

## 9. Подготовка к выполнению измерений

### Подготовка средств измерения

Спектрофотометр или фотометр, который прошел госповерку, обеспечивающий измерения светопоглощения при 765 нм, готовят к работе, как указано в паспорте к прибору

### Приготовление растворов реактивов

Для проведения измерений по методике готовят такие растворы:

- раствор сульфатной кислоты (1:1): смешивают равные объемы концентрированной сульфатной кислоты и дистиллированной воды;
- раствор сульфатной кислоты (1:3): один объем концентрированной сульфатной кислоты прибавляют с перемешиванием до 3 объемов дистиллированной воды;
- раствор хлоридной кислоты 6 моль/л: в мерную колбу 1 дм наливают 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 495 см<sup>3</sup> концентрированной хлоридной кислоты, перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки;
- раствор нитратной кислоты (1:1): смешивают равные объемы концентрированной нитратной кислоты и дистиллированной воды;
- раствор 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтола в этиловом спирте; 0,1 г ПАН растворяют в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта в стакане вместительностью 200 см<sup>3</sup> при перемещении без нагревания.
- раствор сульфата Феруму, основной раствор: 0,5585 г порошкообразного железа растворяют в 10 см<sup>3</sup> нитратной кислоты (1:1). Прибавляют 1 см<sup>3</sup> сульфатной кислоты (концентрированной) и выпаривают до появления паров сульфатной кислоты. Охлаждают до 20°C. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и дистиллированной водой доводят до метки. Или 2,7985 г сульфата Ферум 7-водного растворяют в небольшом объеме воды в мерной

колбе вместительностью 500 см<sup>3</sup>, прибавляют 1 см<sup>3</sup> сульфатной кислоты (1:5) и доводят дистиллированной водой к отметки. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,5685 мг Феруму;

- раствор сульфата Феруму, рабочий раствор. 10 см<sup>3</sup> основного раствора вливают в мерную колбу вместительностью 1 дм<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки. Или 5 см<sup>3</sup> основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 5,6 мкг Феруму. Раствор надо использовать свежим;

- раствор гидроксида натрия концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>: 4.0 г гидроксида натрия растворяют в 50-70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup> и дистиллированной водой доводят до метки;

- раствор аскорбиновой кислоты массовой долей 10%: 1г аскорбиновой кислоты растворяют в 9 см<sup>3</sup> дистиллированной воды; раствор готовят непосредственно перед использованием, его можно использовать на протяжении времени.

#### 10. Построение градуировочного графика

В стаканы вместительностью 600 см<sup>3</sup> пипеткой отбирают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора, прибавляют в каждый раствор 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды (можно использовать дистиллированную воду предварительно подготовив ее объемом 10 дм<sup>3</sup>) и обрабатывают, как при анализе пробы.

Светопоглощение измеряют при 765 нм в кюветах с рабочей толщиной 1,0 или 2,0 см<sup>3</sup>, относительно экстракта из «холостого опыта» - это первый раствор при градуировании..

Градуировочный график строят в координатах: светопоглощение – массовая концентрация Феруму в пробе  $c$ , мкг/см<sup>3</sup>, с учетом поправки на холостой опыт. Зависимость светопоглощения от концентрации ионов Феруму аппроксимируют уравнением:

$$A=A_0+kcl$$

#### 11. Выполнение измерений

В стаканы вместительностью 600 см<sup>3</sup> отбирают параллельные пробы котловой воды каждая объемом 500 см<sup>3</sup>, прибавляют при перемешивании по 1 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты, по 2 см<sup>3</sup> раствора ПАН в этиловом спирте, 2,5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Через 5 мин. прибавляют 9 г тетрабората натрия

10-водного. Раствор с осадком переводят в делительную воронку вместительностью 1 дм<sup>3</sup>. стакан ополаскивают хлороформом объемом 30 см<sup>3</sup> и переводят в делительную воронку. Экстрагируют на протяжении 2-3 минут до обесцвечивания водной фазы. Фазу хлороформа отделяют в мерную колбу вместительностью 50 см<sup>3</sup>. В делительную воронку прибавляют 15 см<sup>3</sup> хлороформа, повторно экстрагируют и отделяют нижнюю хлороформную фазу в ту же мерную колбу. Прибавляют еще 15 см<sup>3</sup> хлороформа в делительную воронку, перемешивают и доводят третьим бесцветным «экстрактом» до метки в мерной колбе. При попадании в мерную колбу водной фазы удаляют ее с помощью клочков фильтровальной бумаги.

Светопоглощение измеряют при 765 нм в кюветах с рабочей толщиной 1,0 или 2,0 см<sup>3</sup> относительно экстракта из «холостого опыта», который получают, выполняя все выше указанные операции с 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды.

## 12 Вычисление результатов измерения

Содержимое ионов Феруму  $C$ , мг/дм вычисляют по уравнению  $C = (A - A_0) / kl$ , а конечный результат вычисляют как среднее значение двух параллельных определений.

## 13. Контроль воспроизводимости и погрешности результатов измерений

Оперативный контроль воспроизводимости результатов определения по данной методике ведут по расхождению результатов двух определений содержимого ионов Феруму в рабочей пробе при выполнении определений двумя операторами  $\{C_1, C_2\}$ . Воспроизводимость считают удовлетворительной, если выполняется условие:  $|C_1 - C_2| < 5 \text{ мкг/дм}^3$

## **б) Методика экстракционно-фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) с родамином 6Ж у природных и сточных водах**

Предварительная информация. Родамин 6Ж – катионокраситель – образует ионные ассоциаты (ИА) с ионами синтетических АПАВ, которые экстрагируются в четыреххлористый углерод. Спектры ИА с представителями разных видов АПАВ

приведены на рис. 2.5 [ 14]. Ионные ассоциаты в среде  $\text{CCl}_4$  димеризованы. Спектры димерных форм имеют близкие максимумы полос поглощения.

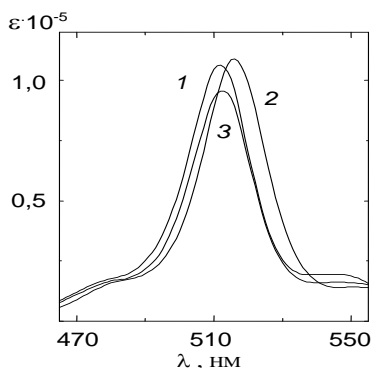


Рис.2.5. Спектры поглощения ИА АПАВ с родамином 6Ж в  $\text{CCl}_{4,1}$ . 1—додецилсульфат, 2 -дидодецилфосфат, 3 -децилсульфонат.

### 1. Область применения

Методика устанавливает алгоритм определения синтетических АПАВ в природных водах любой минерализации при содержимом 0.1-10 мкмоль/дм<sup>3</sup>. При более высоком содержимом АПАВ пробу разводят дистиллированной водой.

Синтетические анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) относятся преимущественно к двум классам: алкилсульфаты и алкил- ( алкиларил-)сульфонаты. Среди синтетических АПАВ используются в промышленности и быту моно- и ди-алкилфосфаты, как основные компоненты синтетических моющих и чистящих средств и других препаратов Это приводит к попаданию их в естественные воды с бытовыми и промышленными сточными водами.

Как правило алкильна цепь имеет от 8 до 18 атомов углерода. В водном растворе синтетические АПАВ дисоциируют с образованием отрицательно заряженных органических анионов.

Эта методика позволяет определить в одной пробе ди-алкилфосфаты (отдельно) и в смеси алкилсульфаты и алкил(арил)сульфонаты.

Предельно допустимая концентрация синтетических АПАВ в воде 0,1 мг/дм<sup>3</sup>  $\cong$  0,4 мкмоль/дм<sup>3</sup>.

В случае сорбции ПАВ на взвешенных в воде твердых фазах, после отделения этих фаз ПАВ смывают горячим этиловым спиртом.

## 2. Нормы и показатели погрешности измерений

Нормы погрешности измерения содержания АПАВ в естественных, и сточных водах устанавливаются согласно ДСТУ 27384: суммарная погрешность измерения  $\pm \delta\%$  в диапазоне содержимого АПАВ, мг/дм<sup>3</sup> (в перерасчете на додецилсульфат натрия):

мг/дм <sup>3</sup>	%
0,01 - 0,1	100
0,1 - 1,0	50
1,0 - 100	25

Характеристики погрешности отдельного измерения - самое большое возможное значение среднего квадратичного отклонения  $\pm 0,4$  мкмоль/л.

Значение характеристик погрешности измерений концентрации в любой точке диапазона 0,4 - 10 мкмоль/дм<sup>3</sup> рассчитывают, предполагая наличие прямолинейной зависимости характеристики относительной погрешности от концентрации,

## 3 Метод измерений

Определение синтетических АПАВ базируется на взаимодействии с катионным красителем родамином 6Ж с образованием окрашенного комплексного соединения (ионного ассоциата), которое можно экстрагировать с водной среды в четыреххлористый углерод.

Чтобы выделить в экстракт алкилсульфаты, алкилсульфонаты и диалкилфосфаты экстракцию выполняют при pH=7.0-7.5, а потом диалкилфосфаты реэкстрагируют при pH=1-2 в водную фазу..

Экстракт фотометруют при 510 нм.

Препятствующее влияние сульфидов, полисульфидов и тиосульфатов устраняют их окислением при добавлении щелочного буфера и пероксида водорода.

## 5 Отбор проб

Пробы для определения синтетических АПАВ отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, с помощью батометра или другого устройства, которое предотвращает попадание в пробу

поверхностной пленки и пены, или применяют РНД 211.1.0.009. Пробу помещают в стеклянную бутылку вместительностью 0,5-1дм<sup>3</sup>

6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

При выполнении измерений по данной методике используются такие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Средства измерений и вспомогательное оборудование:

- фотометр или спектрофотометр, который обеспечивает измерение в области 500-530 нм;
- весы лабораторные теххимические с погрешностью 0,02 г .
- весы лабораторные аналитические с погрешностью 0,0002 г - согласно ГОСТ 24104;
- центрифуга ЦЛС В 4.2 или другого типа, равноценная

Посуда:

- колбы мерные - согласно ГОСТ 1770 вместимостью: 0,025; 0,01; 1 дм<sup>3</sup>;
- пробирки градуированные - согласно ГОСТ 1770 вместимостью 24 см<sup>3</sup>;
- пипетки - согласно ГОСТ 29169; ГОСТ 29227 вместимостью: 5;10;100 см<sup>3</sup>;
- цилиндры **мерные** - согласно ГОСТ 1770 вместительностью: 25; 50;100; 250; 500; 1000 см<sup>3</sup>;
- воронки делительные - согласно ГОСТ 25336 вместительностью: 50 или 100; 250 или 500 см<sup>3</sup>
- стаканчики для взвешивания - согласно ГОСТ 25336;
- воронки конические - согласно ГОСТ 25336 диаметром: 3, 6, 12см;
- шпатель – согласно ГОСТ 9147;
- колонки ионообменные.

Реактивы и материалы!

- натриевая соль додецилсульфокислоты, (лаурилсульфат натрия), ч. - согласно ТУ 6-09-1405 или стандартный образец;
- сульфатная кислота, ч.д.а. - согласно ГОСТ 4204;
- четыреххлористый углерод, хч - согласно ТУ 609-06885.
- этиловый спирт - согласно ГОСТ 18300;
- катионит сильноокислый КРС-УПТЦО, в Н-Форме, ч. - согласно ТУ 6-09-10-378;
- натрия гидроксид, ч.д а - согласно ГОСТ 4328;

- кислота хлоридная, ч.д.а\* согласно ГОСТ 3118;
- родамин 6Ж, чда - согласно ТУ 609-2463.
- тетраметилтионил хлористый, 3-водный, ч.д.а.- согласно ТУ 609-29;
- кислота борная согласно ГОСТ 9656;
- пероксид водорода - согласно ГОСТ 10929;
- дистиллированная вода - согласно ГОСТ 6709;
- фильтры обеззоленные, "белая лента" или "красная лента"- согласно ТУ 6-09-1678;
- ватта хлопчатобумажная - согласно ГОСТ 5556

## 7 Требования безопасности

Гидроксид натрия, хлоридная кислота, сульфатная кислота, изобутиловый спирт - это вредные вещества 2-го класса опасности. Этиловый спирт отнесен к вредным веществам 4-го класса опасности согласно ГОСТ 12.1.007. Содержимое этих веществ в воздухе рабочей зоны не должен превышать значений, установленных - согласно ГОСТ 12.1.005. Работы можно выполнять при наличии вытяжной вентиляции.

Студент должен пройти инструктаж по правилам работы с органическими растворителями и вредными веществами.

## 8 Требования к квалификации операторов

**К выполнению** измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые имеют неполное высшее химическое **образование, ознакомленные** с методом анализа и успешно сдали «допуск» **преподавателю**.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

### Приготовление образца для градуировки

Для построения градуировочного графика используют растворы лаурилсульфату натрия.

Приготовление растворов лаурилсульфата натрия:

- раствор с концентрацией  $1\text{г/дм}^3$ : взвесить 0,1 г с лаурилсульфата натрия, с погрешностью  $\pm 0,0002\text{ г}$ , растворить в  $50\text{см}^3$  этилового спирта, после растворения перенести количественно в мерную колбу вместительностью  $100\text{ см}^3$ , добавить  $40\text{-}45\text{ см}^3$  дистиллированной воды, охладить до  $20^\circ\text{C}$ , довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Раствор сохранять в

сосуде с плотно притертой пробкой, при температуре 3-5 °C, не больше 8-9 недель. Помутнение раствора является признаком его непригодности. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мг АПАР;

- раствор лаурилсульфату натрия с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>: внести пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора лаурилсульфату натрия с концентрацией 1000 мг /дм<sup>3</sup> в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup>. довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Раствор сохранять не больше недели.

Приготовление образца для градуирования при концентрации лаурилсульфата натрия 5,00 мг/дм<sup>3</sup>. 5 см<sup>3</sup> раствора лаурилсульфату натрия вносят пипеткой в мерную колбу вместительностью 100см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Погрешность приготовления образца для градуирования не превышает 0,070 мг / дм<sup>3</sup>. Образец для градуирования можно сохранять не дольше часа

#### Построение градуировального графика

В делительную воронку вместительностью 250 см<sup>3</sup> вливают по 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и градуированной пипеткой вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 см<sup>3</sup> образца для градуирования. Содержимое додецилсульфата натрия в пробах будет соответственно 0; 5,0 мкг, (0,02 мкмоль); 10,0 мкг(0,04 мкмоль); 15,0 мкг(0,06 мкмоль); 20,0 мкг (0,08 мкмоль); 30,0 мкг(0,12 мкмоль); 40,0 мкг (0,16 мкмоль).

В дальнейшем определения ведут, как описано в разделе 10 этой методики. График строят в координатах: содержимое лаурилсульфата натрия в пробе, мг (мкмоль) - светопоглощение; или содержимое, в мкг (мкмоль), рассчитывают за методом наименьших квадратов.

#### Приготовление растворов для анализа

Для проведения измерений готовят такие растворы:

- раствор фосфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> 38,013±0,002 г, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O вносят в мерную колбу вместительностью 1000см<sup>3</sup>, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доказывают дистиллированной водой к отметки;

- раствор гидрофосфату натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>: 35,8113±0,002 г, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O (или 17,199±0,002 г, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O вносят в мерную колбу вместительностью



1000см<sup>3</sup>, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят дистиллированной водой до метки;

- нейтральный раствор роданида 6Ж с концентрацией 4,5 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>: 0,11±0,01 г роданида 6Ж помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят той же водой до метки;

- раствор хлоридной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>: 85 см<sup>3</sup> концентрированной хлоридной (соляной) кислоты смешивают с 915 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

- раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> 40 г гидроксида натрия растворяют в мерной колбе вместительностью 1 дм<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой. Сохранять в полиэтиленовой посуде.

#### Подготовка колонки с катионитом

Сухой катионит замачивают на время в дистиллированной воде, переносят в колонку вместе с водой. Заполняют колонку так, чтобы не было пузырьков. Через колонку с катионитом последовательно пропускают по 50-100 см<sup>3</sup> раствора хлоридной кислоты, дистиллированной воды и гидроксида натрия, несколько раз. Обработку смолы заканчивают пропуском раствора хлоридной кислоты. И промыванием дистиллированной водой к рН=6 по универсальной индикаторной бумаге. После анализа 8-10 проб природной воды катионит регенерируют 100 см<sup>3</sup> раствора хлоридной кислоты и промывают потом дистиллированной водой.

Перед пропуском природной воды колонку промывают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

#### Подготовка посуды

Посуда для анализа промывают горячим раствором кальцинированной соды, ополаскивают водой, обрабатывают хромовой смесью, потом ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой.

#### Подготовка кюветов

Кюветы после анализа промывают этиловым спиртом и ополаскивают водой.

#### 10 **Выполнение** измерений

Объем воды для анализа берут такой, чтобы светопоглощение хлороформного экстракта не превышала 0,6-0,7 при толщине поглощающего слоя 1 см.

Если объем воды для анализа меньше  $100\text{ см}^3$  цилиндром прибавляют дистиллированную воду до  $100\text{ см}^3$ .

В делительную воронку вливают воду, которую анализируют, прибавляют  $10\text{ см}^3$  раствора фосфата натрия,  $5\text{ см}^3$  раствора пероксида водорода с массовой долей 20%. Воронку встряхивают одну минуту, отстаивают, прибавляют  $10\text{ см}^3$  раствора гидрофосфата натрия,  $25\text{ см}^3$  нейтрального раствора родамина 6Ж,  $15\text{ см}^3$  четыреххлористого углерода, встряхивают одну минуту и сливают слой органического растворителя в мерную колбу вместительностью  $50\text{ см}^3$ , экстрагирования повторяют еще два раза, встряхивая их с новыми порциями растворителя объемом  $15\text{ см}^3$ . В другую делительную воронку вместительностью  $50\text{--}100\text{ см}^3$ , вводят  $20\text{ см}^3$  раствора хлоридной кислоты ( $0,1$  моль/л), прибавляют  $5\text{ см}^3$  нейтрального раствора родамина 6Ж. и  $25\text{ см}^3$  первого экстракта. Воронку встряхивают одну минуту и после расслаивания экстракт отделяют.

Светопоглощение обоих экстрактов измеряют со светофильтром, в области  $510 \pm 20\text{ нм}$ , или на спектрофотометре при  $512\text{ нм}$  в кюветах с рабочим слоем  $1\text{ см}$  относительно экстракта из «холостого» опыта.

Одновременно с серией проб выполняют «холостое» определение:  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды проводят через все процедуры методики.

В присутствии заметного количества взвешенных частиц пробу анализируют после центрифугирования или фильтрования через небольшой (диаметром  $8\text{--}9\text{ см}$ ) гофрированный бумажный фильтр. Центрифужный стакан (или фильтр) промывают  $10\text{ см}^3$  дистиллированной воды и эту воду прибавляют к пробе. Потом дважды промывают осадок в центрифужном стакане (или на фильтре)  $6\text{--}7\text{ см}^3$  этилового спирта, подогретого до кипения. Спиртовый центрифугат (или фильтрат) также прибавляют к пробе. Измерение при наличии мешающего влияния ПАВ.

Если проба воды прозрачная, ее пропускают через колонку с катионитом. Потом отбирают необходимую аликвоту и анализируют, как описано в первом подразделе «Выполнение измерений».

Если проба мутная, отбирают аликвоту пробы  $100\text{ см}^3$  в зависимости от предположения относительно содержания анионных ПАВ. Отмерянную пробу центрифугируют или

фильтруют. Центрифугат (или фильтрат) пропускают через колонку с катионитом. Промывают центрифужный стакан (или фильтр и колбу, в которую проводили фильтрование)  $50\text{см}^3$  дистиллированной воды, центрифугируют и промывную воду также пропускают через колонку. Если для анализа взяли  $100\text{см}^3$ , колонку еще дважды промывают  $50\text{ см}^3$  диистиллированной воды. Промывные воды прибавляют к основной пробе. Осадок в центрифужном стакане (или на фильтре) промывают дважды, используя по  $6-7\text{ см}^3$  70%-го спирта, нагретого до кипения. Спиртовой центрифугат (или фильтрат) также прибавляют к пробе. Потом ведут определение, как указано в первом подразделе «Выполнение измерений» при объеме пробы  $250\text{ см}^3$ .

#### 11. Вычисление результатов измерения

Содержимое АПАВ  $C_A$ ,  $\text{мкмол/дм}^3$  и в перерасчете на додецилсульфат  $c_A$ ,  $\text{мг/дм}^3$  вычисляют за формулой

$$C_A = C \cdot 1000 / V,$$

где,  $C$ , (или  $c$ ) - среднее значение двух определений по градуировальному графику,  $\text{мкмол/дм}^3$  ( $\text{мг/дм}^3$ );  $V$  - объем пробы, которые анализируют,  $\text{см}^3$ .

#### 12. Нормативные [ссылки](#)

В этом документе приведены [ссылки](#) на такие стандарты и нормативные документы:

- ГОСТ 12.1.005 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;
- ГОСТ 12.1.007 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;
- ГОСТ 17.1.5.05 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков;
- ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.
- ГОСТ 3118 Кислота соляная.
- ГОСТ 4204 Кислота серная.
- ГОСТ 4328 Натрия гидроокись.
- ГОСТ 5556 Вата медицинская гигроскопическая.
- ГОСТ 6709 Вода дистиллированная.
- ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые.
- ГОСТ 9656 Кислота борная.

- ГОСТ 10929 Водорода пероксид.;
- ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный хническ.
- ГОСТ 20015 Хлороформ. Технические условия;
- ГОСТ 24104 Весы лабораторные общего назначения и бразцовые. Общие технические условия;
- ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные клянные. Типы, основные параметры и размеры;
- ГОСТ 27384 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств;
- ГОСТ 29169 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки одной меткой;
- ГОСТ 29252 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;
- КНД 211.1.0.009 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод;
- ТУ6-09-10-378 Катионит сильнокислый КРС-УПТЦО в Н-форме ч.;
- ТУ 6-09-2463, родамін 6Ж ч.д.а.;
- ТУ 6-09-1405 Натрия лаурилсульфат ч.;
- ТУ 6-09-1678 Фильтры обеззоленные.

## Література к разделу 2.1.

1. Булатов М.И. Калиникин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
2. Барковский В.Ф., Ганопольский В.И. Дифференціальний фотометрический анализ. М.: 1969 Химия. 167 с..
3. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической хими.- 1986. Ленинград «Химия» 200с/
4. Кварацхели Ю.К., Демин Ю.В. Дедков Ю.М. Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. 1995. Москва МКЛ. 62с.
5. Дубровкин И.М., Беликов В.Г. Производная спектрофотометрия. 1988 Из-во Ростовского ун – та. 144 с.
6. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Ошибки спектрофотометрических измерений. Журн. аналит. химии 1963, т.18, с.1284
7. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Влияние погрешностей за сет предварительной настройки прибора и отсчета пропускания на результаты спектрофотометрического измерения. Журн. аналит. химии 1967, т.22, с.1284.
8. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Влияние чувствительности и нестабильности прибора на ошибку спектрофотометрического измерения. Журн. аналит. химии 1969, т.24, с.1801
9. Shmidt Th. W., Z/ Instrumentenkunde, 1936, v.55. s.336, 357,
10. Hardy A.C., Young F.M. The correction of slit – Wid'th Errors // J. Opt. Soc. Am. – 1949 –v.39, № 4. – p.265-274.
11. Перьков И.Г., Дрозд А.В. Измерение уровня рассеянного света в спектрофотометрах. Ж. прикл. спектр. 1986, т.44, № 3 с. 465-469. (Авторское свидетельство СССР № 1176181)
12. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ, общие сведения и аппаратура. Химия, 1968, М.:388 с.
13. Перьков И.Г. Дрозд А.В., Арцебашев Г.В. Селективное экстракционно-фотометрическое определение железа (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Ж. аналит. химии, 1987, т.42, вып.12, с.
14. Дрозд А.В., Климов В. Г., Моисеева И. В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение анионных ПАВ с родамином 6Ж. Зав. лаборатория. — 1998. — № 5. с(3)

## 2.2. Спектрофлуориметрический метод

### 2.2.1. Теоретические основы метода

Спектрофлуориметрия – оптический метод, который базируется на измерении интенсивности люминесценции (неравновесное, избыточное над тепловым излучение) аналита после предыдущего возбуждения при поглощении света [1].

Ниже приведена принципиальная схема прибора для измерения спектров флуоресценции.

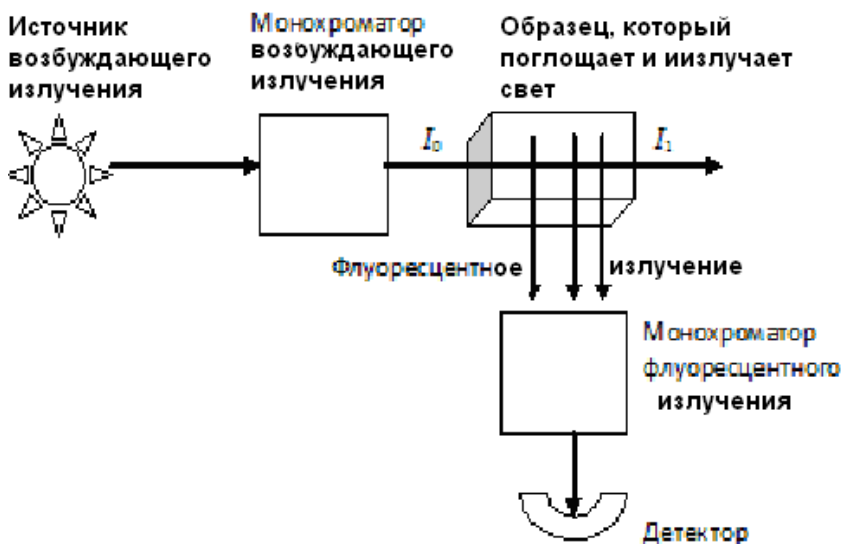


Рис.2.6. Принципиальная схема спектрофлуориметра.

Спектры флуоресценции всегда сдвинуты в сторону больших длин волн относительно спектра поглощения (Сдвиг Стокса, закон Стокса). Структура спектра флуоресценции однокомпонентного образца (раствора) не зависит от длины волны возбуждающего луча. Спектр флуоресценции вещества во многих случаях зеркально симметричный спектру поглощения в одной и той же среде.

## Аналитический сигнал в флуориметрии [2]

Суммарная величина интенсивности флуоресценции аналита ( $I^A_j$ ) без разложения по длине волны связана с долей возбуждающего луча, которая поглощается. Принимая условие сохранения постоянного значения квантового выхода (стационарный режим измерения фототоков) имеем:

$$I^A_j = k\eta_A(I_{0j} - I_{1j}) = k\eta_A I_{0j}(1 - 10^{-\varepsilon_j^A c^A l}) = k\eta_A I_{0j}(\varepsilon_j^A c^A l - \frac{(\varepsilon_j^A c^A l)^2}{1 \cdot 2} + \frac{(\varepsilon_j^A c^A l)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots) \cong k\eta_A I_{0j} \varepsilon_j^A c^A l = Kc^A \quad (2.37)$$

где  $I^A_j$  - интенсивность флуоресценции аналитической формы,  $k$  - коэффициент пропорциональности - зависит от геометрических условий измерения в приборе и определяется телесным углом в пределах которого детектор регистрирует флуоресцентное излучение,  $[k] = \text{стрд}$ ;  $\eta_A$  - квантовый выход флуоресценции аналитической формы;  $I_{0j}, I_{1j}$  - интенсивность возбуждающего излучением с длиной волны  $\lambda_j$  до и после поглощения образцом аналита с концентрацией  $c^A$ ,  $[I_0] = \text{лм}$ ,  $[I^A] = \text{лм/стрд}$ ,  $[c] = \text{моль/л}$ ;  $\varepsilon_j^A$  - молярный коэффициент поглощения аналитической формы на  $\lambda_j$ ,  $[\varepsilon] = \text{л/моль} \cdot \text{см}$ ;  $l$  - рабочий размер кюветы на пути возбуждающего излучения,  $[l] = \text{см}$ .

После разделения флуоресцентного излучения по длине волны с помощью вторичного монохроматора интенсивность флуоресценции характеризуют двумя индексами  $I^A_{ji}$ .

Читается как «интенсивность флуоресценции аналита при возбуждении на длине волны  $\lambda_j$  и измерение на  $\lambda_i$ ».

Флуоресцентный метод - двумерный, различают несколько вариантов измерения проекции двумерного аналитического сигнала в виде спектров:

- спектр флуоресценции, это зависимость АС от  $\lambda_i$  при  $\lambda_j = \text{const}$ ;
- спектр возбуждения, это зависимость АС от  $\lambda_j$  при  $\lambda_i = \text{const}$ ;
- спектр синхронизированной флуоресценции, это зависимость АС от  $\lambda_i$  при  $\lambda_i - \lambda_j = \text{const}$  [1].

Если измерение флуоресценции проводят в области линейной зависимости АС от концентрации аналита, погрешности изме-

рений можно описать в виде двух составляющих: адитивной, обусловленной колебаниями темнового тока фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) -  $S_{т.с.}=k_0s$ , и мультипликативной составляющей – отклонение фототока пропорциональные его величине -  $S_{ф.т.}=k_1 I_j^A s$ , где  $s$  - стандартное отклонение, приписанное прибору, который измеряет АС (гальванометра, вольтметра ). В общем виде (см. рис.2.6) зависимость среднеквадратичной погрешности от величины АС:

$$S_{I_r}=(k_0+k_1 I_j^A) s ; \quad S_{I_r}=(k_0+k_1 I_j^A) s \quad (2.38)$$

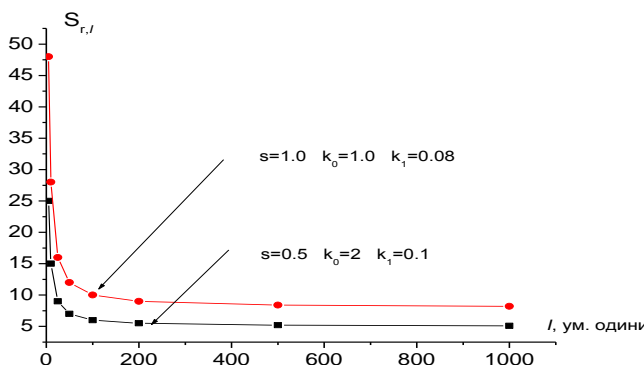


Рис.2.6 Зависимость относительных (%) погрешностей измерения интенсивности флуоресценции для разных составляющих.

Одна из причин систематических нарушений линейной функциональной зависимости величины АСС от концентрации – так называемый внутренний фильтр – интенсивность излучения, которое возбуждает флуоресценцию, уменьшается при прохождении его через раствор, который имеет высокое светопоглощение. В уравнении (2.37) эффект внутреннего фильтра описывается составляющей ( $10^{-A}$ ).



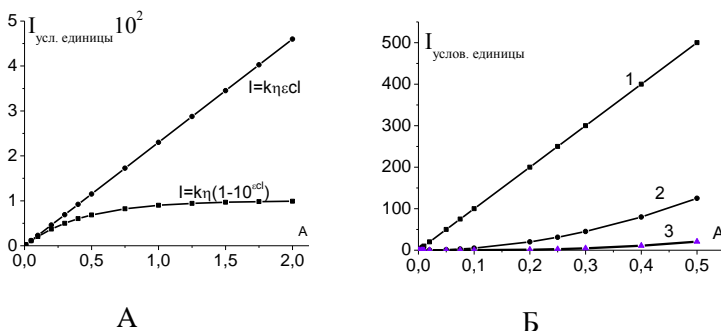


Рис.2.7 А - Зависимость от светопоглощения интенсивности люминесценции в условных единицах без учета эффекта внутреннего фильтра (верхняя прямая) и с учетом (нижняя кривая); Б - зависимости линейной (1), квадратичной (2) и кубической (3) составной после разложения в ряд функции  $10^{-A}$  от светопоглощения

При малых значениях функция  $1-10^{-A}$  совпадает с  $A$ . На рис. 2.7 приведена зависимость за уравнением (2.20).

Учесть систематическую погрешность, обусловленную внутренним фильтром можно двумя путями.

Первый. Измерить светопоглощение образца на длине волны луча, который возбуждает флуоресценцию ( $\lambda_j$ ) и измеренную величину аналитического сигнала перемножить на поправочный коэффициент, который равняется обратному значению функции  $1-10^{-\alpha_j}$ .

$$\kappa_j = 1 / (1 - 10^{-A_j}) \quad (2.39)$$

Второй [3]. Измерить интенсивность флуоресценции образца, после введения микродобавки образцового вещества-стандарта, который не меняет светопоглощения образца, а рост аналитического сигнала известен (измерен отдельно для вещества - стандарта). После этого необходимо величину аналитического сигнала в анализе перемножить на поправочный коэффициент, который равняется отношению известного роста аналитического сигнала ( $I_{j,st}$ ) к измеренному росту ( $I_{j,x+st} - I_{j,x}$ ) после введения добавки вещества – стандарта.

$$\kappa_j = I_{j,st} / (I_{j,x+st} - I_{j,x}) \quad (2.40)$$

Второй вариант имеет преимущества в случае возбуждения флуоресценции немонахроматическим светом (например, при применении светофильтров.)

Нужно также обратить внимание на то, что спектры флуоресценции частично перекрываются со спектрами поглощения, которое приводит к частичному поглощению люминесцентного излучения самым раствором. Если измерение интенсивности флуоресценции проводится на длине волны из полосы поглощения, то внутренний фильтр будет иметь место и в луче, который возбуждает флуоресценцию и в люминесцентном излучении. В таком случае светопоглощения на длине волны измерения флуоресценции обеспечивает учет второй составляющей эффекта внутреннего фильтра [4]:  $I_{\text{дійсне, } \lambda} = I_{\text{виміряно, } \lambda} \cdot 10^{-A(\lambda_{\text{изм.}})}$

Ниже приведена методика определения компонента, который флуоресцирует в присутствии избытка компонентов, поглощающих свет в том же спектральном диапазоне.

### 2.2.2 Лабораторная работа 2.6. Определение европия с теноилтрифторацетоном и 1, 10-фенантролином [5] в металлических пленках

Цель: Измерить и построить градуировальную зависимость интенсивности флуоресценции комплексов европия с теноилтрифторацетоном и 1, 10-фенантролином в толуоле с введением поправки на эффект внутреннего фильтра.

Провести флуоресцентное определение европия в присутствии превосходящей концентрации реагентов, которые поглощают свет в том же спектральном диапазоне, что и комплекс.

Предварительная информация. Комплексное соединение европия (III) с теноилтрифторацетоном и 1, 10-фенантролином в толуоле флуоресцирует при возбуждении светом с  $\lambda=365$  нм. В спектре наблюдается три узкие полосы; наиболее интенсивную среди них при  $\lambda=612$  нм используют для определения  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 1. Область применения

Методика устанавливает алгоритм определения европия в металлических пленках в диапазоне содержимого 0.01-1% при выполнении 2-х определений.

## 2. Нормы и показатели погрешности измерений.

Задача на методику регламентирует погрешности измерений в диапазоне 5-7%.

## 3. Характеристики погрешности измерений

## 4. Метод измерения

Принцип метода: В основе определения лежит реакция образования смешанолигандных комплексов европия, экстракции аналитической формы в толуол, измерение интенсивности флуоресценции комплексов европия в экстракте и введения поправки на влияние эффекта внутреннего фильтра.

Мшающее влияние от других комплексных соединений, образованных этими же реагентами возможно только за счет затрат реагентов на участие в реакции. В спектрах флуоресценции комплексных соединений с самарием ( $\text{Sm}^{3+}$ ) наблюдаются три полосы с максимумами при 562, 597, 640 нм. Если предполагается измерения интенсивности флуоресценции на флуориметре, самарий в пленке должны быть отсутствующим. Другие ионы лантаноидов не флуоресцируют.

Нормы затрат рабочего времени на анализы. Предварительные операции (подготовка посуды, растворов реактивов), градуирование – 4 ч. Анализ одной пробы с проведением двух параллельных измерений -1 ч.

## 5. Отбор проб

Пленку из поверхности снимают механическим образом. 0,01г растворяют в 5 см<sup>3</sup> нитратной кислоты (1:1), раствор выпаривают досуха и растворяют в 5 см<sup>3</sup> хлоридной кислоты (1:10), раствор выпаривают досуха и растворяют в 20см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переводят в мерную колбу вместительностью 25см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемещают.

## 6. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

При выполнении измерений по данной методике используются такие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы.

- флуориметр, спектрофотометр
  - кюветы с рабочей толщиной 1,0 см<sup>3</sup>;
  - воронки делительные, вместительностью 100 или 250 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 25336;
  - колбы мерные, вместительностью 50, 100, 1000 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 1770;
  - стаканы вместительностью 100 см<sup>3</sup>
  - пипетки мерные, вместительностью 1,2, 5, 10 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 29169;
  - вода дистиллирована согласно ГОСТ 6709
  - 1, 10-фенантролин согласно ТУ 609-0590;
  - теноилтрифторацетон;
  - толуол - согласно ТУ 609-4305;
  - уротропин - согласно ТУ 609-06353;
  - кислота нитратная - согласно ГОСТ 4461
  - кислота хлоридна - согласно ГОСТ 3118;
  - оксид европия (III), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - флуоресцеин или другой индивидуальный флуорофор,
- Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

## 7. Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать техники безопасности при работе в химической лаборатории, включая правила безопасной работы с кислотами, щелочами, токсичными соединениями. Необходимо строго выполнять правила технической эксплуатации электроизмерительных приборов. Студент должен пройти инструктаж по правилам работы с органическими растворителями и вредными веществами

## 8 . Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые имеют неполное высшее химическое образование, ознакомленные с методом анализа и успешно сдали «допуск» преподавателю.

## 9. Подготовка к выполнению измерений

Подготовка средств измерения. Спектрофлуориметр или флуориметр, что прошли госповерку, которые обеспечивают измерение интенсивности флуоресценции в диапазоне длин волн 400 - 650 нм при возбуждении в области 365нм, готовят к работе, как указано в паспорте к прибору.

### Приготовление растворов реактивов

Для проведения измерений по методике готовят такие растворы:

- раствор хлоридной кислоты (HCl) (1:1): смешивают равные объемы концентрированной хлоридной кислоты и дистиллированной воды;
- раствор хлоридной кислоты (HCl) (1:10): смешивают объемы концентрированной хлоридной кислоты и дистиллированной воды в соотношении 1:10.
- раствор нитратной кислоты (HNO<sub>3</sub>) (1:1): смешивают равные объемы концентрированной нитратной кислоты и дистиллированной воды;
- раствор теноилтрифторацетона с массовой долей 0,5%: 0,5г теноилтрифторацетона растворяют в 99,5г этилового спирта.
- раствор 1, 10-фенантролина с массовой долей 3%: 3г 1, 10-фенантролину розчиняют в 97 см<sup>3</sup> дистиллированной воды;
- раствор уротропина с массовой долей 4%: 4г уротропина растворяют в 96 г дистиллированной воды;
- стандартный раствор европия (III), раствор А, с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>: навеску 176 мг Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяют в 5-10см<sup>3</sup> HCl (1:1), выпаривают досуха и растворяют приблизительно в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переводят в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки.
- стандартный раствор европия (III) (раствор Б), с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>: 1см<sup>3</sup> раствора европия (III)  $1 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> переводят в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Проведение градуировки В делительную воронку отбирают последовательно 0, 1, 2, 4, 6, 8 см<sup>3</sup> раствора Б, прибавляют 5см<sup>3</sup> раствора уротропина, 1см<sup>3</sup> раствора теноилтрифторацетона, 2 см<sup>3</sup> раствора 1, 10-фенантролина, 40-45 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и через 2-3 мин. экстрагируют на протяжении 2-3 мин. в 50 см<sup>3</sup> толуола. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в кювету для измерений. Измерение аналитического сигнала ( $I_i$ ) проводят при возбуждении на  $\lambda=365$  нм, интенсивность флуоресценции на спектрофлуориметрі измеряют при  $\lambda=612$  нм.

Для учета эффекта внутреннего фильтра

- при измерении на спектрофлуориметре дополнительно измеряют светопоглощение экстракта ( $A_i$ ) относительно чистого толуола на

$\lambda=365$  нм. Поправку на эффект внутреннего фильтра проводят за уравнением:

$$I_{i,\text{корект}} = I_i / (1 - 10^{-A_i})$$

- при измерении на флуориметре проводят дополнительный эксперимент: В делительную воронку отбирают последовательно 0, 1, 2, 4, 6, 8 см<sup>3</sup> раствора Б и к каждой порции стандартного раствора прибавляют одно и то же количество флуорофора, растворимого в толуоле с высоким квантовым выходом флуоресценции. Дополнительное светопоглощение за счет добавленного флуорофора на длине волны возбуждения должно быть настолько малым, чтобы изменением можно было пренебречь.

( $A_{365, \text{флуорофор}} < 0.005$ ). Далее все процедуры выполняют как описано выше в начале подраздела. Измеряют аналитический сигнал ( $I_{i+\text{доб}}$ ), а также раствор флуорофора в толуоле с той концентрацией, которые добавляли в экстракт ( $I^{\text{станд}}$ ). Последнее значение не содержит в себя систематической погрешности.

Поправку на эффект внутреннего фильтра проводят за уравнением:

$$I_{i,\text{корект}} = I_i \cdot I^{\text{станд}} / (I_{i+\text{доб}} - I_i)$$

Градуировочный график строят в координатах:  $I_{i,\text{корект}} - C_{\text{Еи}}$

## 10. Выполнение измерений

- В делительные воронки отбирают 5 см<sup>3</sup> раствора по п.5, и 5 см<sup>3</sup> раствора по п.5 с добавкой (такой же как и при градуировании) флуорофора, прибавляют по 5 см<sup>3</sup> раствора уротропина, 1 см<sup>3</sup> раствора теноилтрифторацетона, 2 см<sup>3</sup> раствора 1, 10-фенантролина, 40-45 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и через 2-3 мин. экстрагируют на протяжении 2-3 мин в 25 см<sup>3</sup> толуола. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в кювету для измерений. Измерение аналитического сигнала на спектрофлуориметре проводят для экстракта без добавки ( $I_x$ ) и дополнительно измеряют светопоглощение ( $A_{i,x}$ ) относительно чистого толуола на  $\lambda=365$  нм. На флуориметре измерение аналитического сигнала проводят для обоих экстрактов ( $I_x, I_{x+\text{доб}}$ )

## 1 1 . Вычисление результатов измерения

- Поправку на эффект внутреннего фильтра проводят по уравнениям:

для спектрофлуориметра  $I_{x, \text{коррект}} = I_x / (1 - 10^{-A_{i,x}})$

для флуориметра  $I_{x, \text{коррект}} = I_x \cdot I_i^{\text{станд}} / (I_{x+\text{доб}} - I_x)$

За градуировочным графиком находят концентрацию европия в растворе по п.5 ( $C_x$ )

Конечный результат анализа, массовую долю европия  $\omega(\text{Eu})$  в пленке, рассчитывают за уравнением:

$$\omega(\text{Eu}) = C_x \cdot M(\text{Eu}) \cdot V_{\text{колби}} / m_0,$$

где,  $M(\text{Eu})=151,96$  молярная масса европия

$V_{\text{колби}} = 25\text{см}^3$  объем колбы в которой находится раствор образца пленки ( по п.5)

$m_0 = 0,010\text{г}$  – навеска пробы.

## Литература к разделу 2.2.

1. Головина А.П. Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ – М.: Химия, 1978. – 248с.
2. Spectrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach. - (Practical approach series). Edited by D.A. Harris and C.L. Bashford. IRL Press Limited, Oxford, 1987, p. 176.
3. Перьков И.Г., Дрозд А.В., Подпружников Ю.В. Способ одновременного количественного анализа многокомпонентных смесей в растворе. Авторское свидетельство СССР № 1521028.
4. Дж Лакович Основы люминесцентной спектроскопии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1986.-496с.
5. Божевольнов А.Е. Люминесцентный анализ неорганических веществ – М.: Химия, 1968. – 416 с.

## 2.3. Поляриметрический метод

### 2.3.1. Теоретические основы метода

Луч света включает в себя электромагнитные волны, которые отличаются между собой длиной волны, разностью хода, направлением вектора электромагнитного поля. Луч у которого разность хода остается неизменной, а колебание вектора проходит в одной плоскости называют плоскополяризованным. Схематично плоскополяризованный луч есть результат суперпозиции большого количества волн с постоянным различием фаз (например  $\Delta\lambda=0$ ), половина с которых колеблется в противофазе со второй частью. Плоско поляризованный луч можно представить как результат взаимодействия двух поляризованных по кругу лучей (лево вращающегося и право вращающегося) с постоянной разностью фаз

При прохождении такого луча через оптически-активную среду две составляющих по-разному взаимодействуют с электромагнитным полем среды – возникает дополнительный сдвиг фаз, а плоскость поляризации луча поворачивается на определенный угол. Угол вращения плоскости поляризации ( $\alpha$ ) зависит от природы оптически-активного вещества, ее концентрации ( $c$ ) и длины пути ( $l$ ) луча в оптически-активной среде:  
$$\alpha = [\alpha] c l$$

где  $[\alpha]$  коэффициент вращения плоскости поляризации веществом, которое исследуется.

Плоско поляризованный луч можно получить если пропустить обычный луч через поляроид - призму Николя, которая включает в себя две прозрачных для луча призмы а между ними расположенный пласт материала с меньшим показателем преломления, чем показатель преломления материала призм. Вследствие полного внутреннего отражения сквозь призму проходит только плоско поляризованный луч .

Измерение угла вращения плоскости поляризации базируется на использовании двух поляроидов: поляроида-поляризатора и поляроида-анализатора [2]



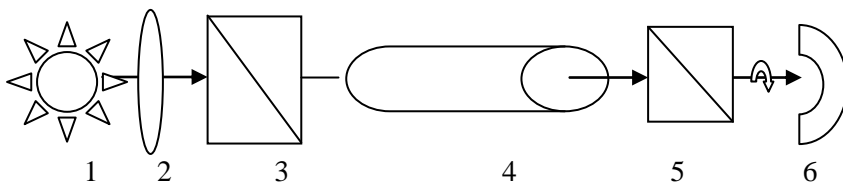


Рис.2.8. Схема поляриметра

1-источник света, 2-светофильтр, 3-поляризатор, 4-образец (кювета с раствором оптически-активного вещества), 5-анализатор, который можно поворачивать с отсчетом угла, 6- детектор.

### 2.3.2. Лабораторная работа 2.7 Поляриметрическое определение концентрации тартрат-иона в растворах химического меднения [3].

#### Предварительная информация

В тартратных растворах меднения присутствуют оптически активные формы аниона винной кислоты ( тартрат-ион) и его комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Соотношение их зависит от концентрации щелочи в растворе. Вращение плоскости поляризации света раствором соли d- винной кислоты в зависимости от pH показано на рис.2.9.

Поскольку основная технологическая реакция приводит к накоплению в растворе нейтральных электролитов (сульфатов и формиатов) определение концентрации тартрат-иона в растворе по методу градуировочного графика содержит систематические погрешности.

#### 1. Область применения

Методика устанавливает алгоритм определения тартрат-ионов (в перерасчете на сегнетову соль) в растворах химического меднения с ниже приведенным составом в диапазоне содержаний  $100\text{-}250 \text{ г/дм}^3$  при выполнении 2-х определений.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$30\text{-}35 \text{ г/дм}^3$
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5\text{-}7 \text{ г/дм}^3$
$\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$180\text{-}200 \text{ г/дм}^3$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$35 \text{ г/дм}^3$
$\text{CH}_2\text{O}$	$3,5 \text{ г/дм}^3$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$10^{-3} \text{ г/дм}^3$

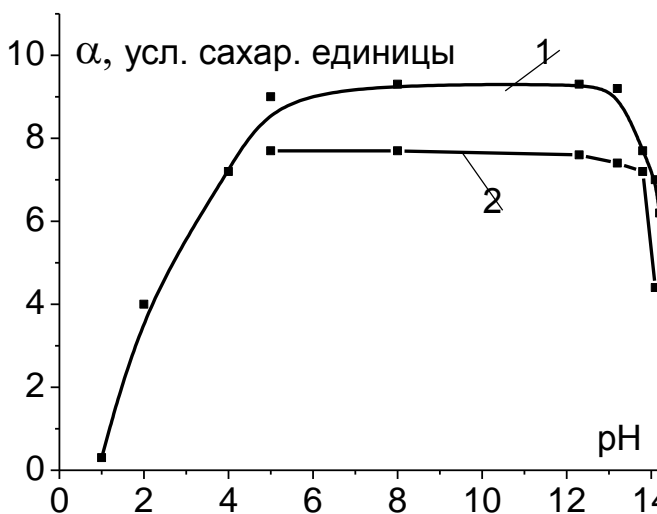


Рис. 2.9.. Зависимость вращения плоскости поляризации раствором сегнетовой соли от pH.  
 $c(\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 80 \text{ г/дм}^3$  1- без нейтрального электролита.  
 2-  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 216 \text{ г/дм}^3$ . Длина кювета 20см.,  $\lambda_{\text{измер.}} = 589 \text{ нм}$ .

## 2 Нормы погрешности измерений

Технологический раствор меднения предусматривает содержание сегнетовой соли ( $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $180\text{-}200 \text{ г/дм}^3$ . Для поддержки концентрации в заданном диапазоне нужно проводить анализ с погрешностью  $\Delta c < 5\text{-}6 \text{ г/дм}^3$ .

## 3. Характеристики погрешности измерений

Границы интервала  $\pm \Delta$ , который накрывает погрешность среднего с 2-х параллельных измерений с вероятностью  $P=0.95$  равняется  $5 \text{ г/дм}^3$

## 4 Метод измерения

Принцип метода. В основе определения лежит реакция восстановления меди и никеля избытком формальдегида. Освобожденный из комплексных форм тартрат определяют по

результатам измерений угла возвращения плоскости поляризации с использованием метода добавок

Мешающее влияние от остаточных комплексных соединений с катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  устраняют ведением в раствор конкурирующего лиганда — аминокислотной кислоты

#### 5. Нормы затрат рабочего времени на анализы

Предварительные операции (подготовка посуды, растворов реактивов)- 2 ч.

- Анализ одной пробы с проведением двух параллельных измерений -30 мин.

#### 5. Отбор и предварительная обработка проб

Объем пробы для одного определения должны быть не меньше 20 см<sup>3</sup>. Отбор проб раствора проводится с помощью неметаллической (стеклянной, пластмассовой) посуды. Анализ выполняют сразу же после отбора пробы. Пробу можно сохранять на протяжении суток. Общая концентрация сегнетовой соли в растворе сохраняется.

#### 6. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

При выполнении измерений по данной методике используют такие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы .

- Поляриметр или сахарометр, который обеспечивает измерение обращения плоскости поляризации при 589 нм;
- кюветы с рабочей длиной 20 см;
- баня песочная
- колбы мерные, вместительностью 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> - согласно ГОСТ 1770;
- пипетки мерные, вместительностью 1, 5, 10 см - согласно ГОСТ 29169;
- фильтры беззолые - согласно ТУ 6-09-1678;
- стаканы вместительностью 100, 600 см<sup>3</sup>
- вода дистиллирована согласно ГОСТ 6709
- калий-натрий виннокислый (сегнетова соль) согласно ГОСТ 5845, раствор с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>
- аминокислотная кислота (глицин) согласно ГОСТ 5860, раствор с концентрацией 2моль/дм<sup>3</sup>

- натрий гидроксид согласно ГОСТ 4328, раствор с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, 2 моль/дм<sup>3</sup>
  - формалин техн. с массовой долей 37-40%
- Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

## 7 Требования техники безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать техники безопасности при работе в химической лаборатории, включая правила безопасной работы с кислотами, щелочами, токсичными соединениями. Необходимо строго выполнять правила технической эксплуатации электроизмерительных приборов. Студент должен пройти инструктаж по правилам работы с органическими растворителями и вредными веществами

## 8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются студенты, которые имеют неполное высшее химическое образование, ознакомленные с методом анализа и успешно сдали «допуск» преподавателю.

## 9. Подготовка к выполнению измерений

### Подготовка средств измерения

Поляриметр или сахарометр, который прошел государственную проверку, и обеспечивает измерение вращения плоскости поляризации при 589 нм, готовят к работе, как указано в паспорте к прибору

### Приготовление растворов реактивов

Для проведения измерений по методике готовят такие растворы:

- раствор сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый): 200 г  $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 800-900 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переводят в мерную колбу, вместительностью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают;

- раствор гидроксида натрия с концентрацией, 2 моль/дм<sup>3</sup>: 80 г  $\text{NaOH}$  растворяют в дистиллированной воде, переводят в мерную колбу, вместительностью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

- раствор гидроксида натрия с концентрацией, 1 моль/дм<sup>3</sup>: 40 г NaOH растворяют в дистиллированной воде, переводят в мерную колбу, вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

- раствор глицина (аминоуксусная кислота): 126 г глицина растворяют в 1 дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>.

- щелочной раствор формалина: готовят смешиванием одинаковых объемов растворов гидроксида натрия с концентрацией, 1 моль/дм<sup>3</sup> и раствора формалина (массовая доля 37-40% )

#### 10. Выполнение измерений

В два стакана отбирают по 5 см<sup>3</sup> раствора, который анализируют. В один из них прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора сегнетовой соли. В оба раствора вводят по 5 мл только что приготовленного щелочного раствора формалина. Для ускорения реакции осаждения меди растворы подогревают до 50-80 °С. Через 3-5 мин растворы фильтруют в мерные колбы, вместительностью 25 см<sup>3</sup>. Осадок промывают 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, промывные воды объединяют с фильтратом. В мерные колбы прибавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора глицина и доводят до метки дистиллированной водой. Измерение угла вращения плоскости поляризации проводят при 589 нм в кювете длиной 20 см.

#### 11 Вычисление результатов измерения

Содержание тартрат-ионов ( в перерасчете на сегнетову соль, С, г/дм<sup>3</sup>) вычисляют по уравнению

$$C = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \frac{V_{добав.}}{V_{пробы}} C_{добав} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} 200 \text{ г/дм}^3$$

де,  $\alpha_1, \alpha_2$  - угол вращения плоскости поляризации для раствора который анализируют без добавки и с добавкой;  $V_{добав.}$ ,  $V_{пробы}$  - объемы добавки и пробы,  $C_{добав}$  - концентрация сегнетовой соли в растворе, который добавляют к пробы.

Литература к разделу 2.3

1. К. Джераси Дисперсия оптического вращения 1962 Москва Из-во иностранной л-ры. 400 с.
2. Потапов В.М. Стереохимия – 1988. Москва.»Химия» - 464с
3. Тур С.П., Дрозд А.В., Перьков И.Г Замирайло В.А., Токарь Л.В., Владимирова И.П. Способ определения концентрации сегнетовой соли в растворах химического меднения. Авторское свидетельство СССР № 1554571 .

## Приложение

Межгосударственный стандарт [1], регламентирует перечень документов, которые представляют в орган по аттестации методик выполнения измерений (МВИ): исходные данные на разработку МВИ, документ (проект документа), который регламентирует МВИ, программу аттестации и результаты экспериментального (или расчетного) оценивания характеристик погрешности МВИ, результат метрологической экспертизы по документу (проекта документа)

- исходные данные на разработку МВИ – это показатели неопределенности результатов измерений, которые должны удовлетворяться при реализации МВИ. Они могут быть утверждены на уровне ДСТУ, как это сделано для анализа вод. В другом случае показатели утверждаются приказом по предприятию при контроле химического состава продукции.

- документ (проект документа), который регламентирует МВИ – это текст методики согласно всем признакам МВИ (см. Введение);

- программа аттестации – это документированный перечень экспериментальных исследований и формул для расчетов характеристик погрешностей и их сопоставление для формирования конечных метрологических характеристик погрешности измерений,

- результаты экспериментального оценивания характеристик погрешности МВИ – это отчет о проведенных экспериментальных исследованиях случайных и систематических погрешностей за МВИ согласно программы аттестации.

Ниже приведены рекомендации к составлению программы аттестации МВИ и проведения экспериментальных исследований и программа аттестации, на примере методики выполнения измерений массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) в очищенных возвратных водах полярографическим методом.

## Приложение 1

### **Рекомендации к составлению программы аттестации МВИ и проведение экспериментальных исследований.**

Программа содержит вступление и 4 раздела [1].

Во вступлении указывают цель аттестации и основную задачу исследований.

Первый раздел содержит требования, которые надо удовлетворить при подготовке к проведению экспериментальных исследований.

Указывается диапазон измерений и нормы погрешности измерений с обязательной ссылкой на ДСТУ, ГОСТ, ТУ или характеристики методики, которые нужно получить в ходе разработки и аттестации, которые подтверждены приказом руководителя предприятия, приводится характеристика метода измерений (метод сравнения с мерой, использование образцовых мер, метод варьирования величины пробы, метод добавок). приводятся средства измерительной техники, химические реактивы которые будут использованы в экспериментальных исследованиях, государственные (-ый) стандартные (-ый) образцы (-ец) состава, указывается каким требованиям удовлетворяют средства измерительной техники. Регламентируется, что образцами для аттестации в случае определения случайной составляющей погрешности служат пробы разных реальных объектов разных типов (желательно не меньше 5). Указывается количество каждого образца для аттестации - количество должно обеспечивать проведение заданного числа параллельных измерений в полном объеме, начиная с этапа отбора проб и заканчивая этапом измерения аналитического сигнала.

Это могут быть образцы сплавов с одной основой, вода из разных источников или водохранилищ, образцы сырья (например нефть) и др.

Каждый образец для аттестации анализируют 2 аналитика, выполняя не менее чем по 5 единичных измерений в серии на протяжении одного дня. Срок измерения не превышает срока хранения образца для аттестации.



Во втором разделе программы приводят условия и требования проведения.

Рекомендуется указать следующее: «Подготовку приборов к работе, приготовление градуировочных растворов и установление параметров градуировочной характеристики, исследование реальных проб проводят в соответствии с требованиями, которые указаны в тексте МВИ. При формировании набора параллельных измерений отбрасывания значений и корректирование данных, которые резко выделяются, без применения статистических критериев категорически не допускается».

Третий раздел содержит образцы обработки и требования к оформлению результатов исследований.

Экспериментальные исследования метрологических характеристик составляются из исследований случайной составляющей (3.1) и систематической составляющей (3.2) общей погрешности измерений.

Исследование случайной составляющей может рассматриваться как для абсолютных измерений так и для относительных. Для разных физико-химических методов известные зависимости погрешностей измерений аналитического сигнала от его величины. Такие зависимости в большинстве случаев определяют характер изменения случайной составляющей от значения концентрации аналита в пределах рабочего диапазона методики. Таким образом при вычислении среднеквадратичных отклонений и расчетов показателя сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне можно ограничить оценки случайной составляющей в абсолютном или относительном варианте. В тех случаях когда зависимости погрешностей измерений аналитического сигнала от его величины не позволяют использовать при исследованиях случайной составляющей в одном из вариантов - нужно выполнить расчеты как в абсолютном так и в относительном виде.

Ниже приведенная часть стандартного алгоритма:

« Для сгруппированных данных ( $X_{ijk}$ ) по каждому образцу ( $j$ ) для аттестации и каждому аналитику( $k$ ) отдельно реализуют стандартную схему обработки результатов:

- Вычисляют среднее значение и среднеквадратичное отклонение для каждой отдельной выборки:  $\overline{X}_{jk}, S_{jk}$

$$\overline{X}_{jk} = \frac{1}{n_{jk}} \sum_{i=1}^{n_{jk}} X_{jki}$$

$$S_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n_{jk}-1} \sum_{i=1}^n (X_{jki} - \overline{X}_{jk})^2} \quad (D1)$$

- Результаты каждой из серий единичных измерений проверяют на наличие аномальных результатов;

$$\beta_{n_{jk}} = \frac{\left| X_{jk}^{\max(\min)} - \overline{X}_{jk} \right|}{S_{jk}}$$

Вычисленные значения  $\beta_{n_{jk}}$  сравнивают с табличными  $\beta_T$  [2] для степеней свободы  $f_{jk}=n_{jk}-1$  и доверительной вероятности  $P=0.95$ .

$$\beta_{n_{jk}} < \beta_m(f = n_{jk} - 1, P = 0.95) \quad (D2)$$

Дисперсии  $S_{jk}^2$  проверяют на однородность с помощью критерия Фишера.

$$F = \frac{\max \{ S_{jk}^2 \}}{\min \{ S_{jk}^2 \}} \leq F(f_1, f_2) \quad (D3)$$

или при  $f_j = \text{const}$  с помощью критерия Кохрена

$$G = \frac{\max \{ S_{j,r}^2 \}}{\min \{ S_{j,r}^2 \}} \leq G(f) \quad (D4)$$

Если условие (D3), или (D4) выполненная, то дисперсии однородные и за ними определяют среднеквадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерений для данного образца аттестации:

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J f_{jk} S_{jk}^2}{\sum_{j=1}^J f_{jk}}} \quad (D5)$$

В противном случае ( то есть когда  $F > F(f_1, f_2)$ ), или  $G \geq G(f)$  за оценку СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости для данного образца аттестации принимают большее значение с реализованных:

$$S_j = \max\{S_{jk}\} \quad (D6)$$

За таким же алгоритмом рассчитывают самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$S_{rj} = \frac{1}{\overline{X}_j} \sqrt{\frac{1}{n_{jk}-1} \sum_{i=1}^n (X_{ij} - \overline{X}_j)^2} \quad (D7)$$

Дисперсии  $S_{rj}^2$  проверяют на однородность с помощью критерия Фишера. (Д3) или при  $f_j = \text{const}$  с помощью критерия Кохрена (Д4).

При выполнении условий (Д3) или (Д4) СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне рассчитывают за уравнением вида (Д5)

В противоположном случае - за СКВ случайной составляющей погрешности измерений при условиях воспроизводимости в рассмотренном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для образца аттестации, которые входят в диапазон:

$$S_r = \max\{S_{j,r}\}; \quad (D.8)$$

Самое большое возможное значение СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$\sigma = S \sqrt{\frac{f}{\chi_{P,f}^2}} \quad (D9)$$

$\chi_{P,f}^2$  – квантиль  $\chi^2$  – распределения для односторонней доверительной вероятности  $P = 0.95$  и  $f$  степеней свободы.

Систематическая составляющая погрешности измерений может быть определена одним из приведенных ниже методов [1]:

- применением образцов с известными характеристиками и их погрешностями;

- применение метода варьирования навесок или разведение проб при объединении с методом введения добавок компонента, которые определяют и сопутствующих компонентов;

- применение другой методики анализа с известными характеристиками погрешности измерений;

- расчетным методом – вычислением суммарного значения составляющих систематической погрешности измерений.

Метод применения образцов с известными характеристиками предусматривает использование нескольких стандартных образцов в пределах рабочего диапазона методики.

Для каждого образца из серии единичных измерений по методике  $\omega_{ji}$  вычисляют среднее арифметическое  $\overline{\omega_j}$  и СКО  $S_j$  результатов измерений:

$$\overline{\omega_j} = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} \omega_{ji}}{n_i}, \quad (D10)$$

$$S_{ji} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_i} (\omega_{ji} - \overline{\omega_j})^2}{n_j - 1}} \quad (D11)$$

где  $i$  – номер единичного измерения по методике,  $i = 1, \dots, n_i$ ;

$n_i$  – число параллельных измерений;

$j$  – номер образца в серии  $j = 1, \dots, n_j$ ;

$n_j$  – число образцов с известными характеристиками  $m \geq 3$

Для каждой серии параллельных измерений проверяют условие:

$$\frac{\omega_j - \omega_{j,\text{certif}}}{\sqrt{S^2_j + S^2_{j,\text{certif}}}} < t(n_j - 1, P = 0,95) \quad (\text{Д12})$$

$t$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0.95$  и числе степеней свободы  $f = n_j - 1$ .

$\omega_{j,\text{certif}}$  – сертифицированное значение характеристики образца;

$S^2_{j,\text{certif}}$  – дисперсия характеристики образца;

Если условие удовлетворяется, по уравнению (Д.13) рассчитывают среднеквадратичные отклонения от сертифицированного значения для серии единичных измерений по методике  $\omega_{ji}$ , которые являются показателями воспроизводимости и выступают оценками систематической составляющей погрешности измерений, которые не могут быть ликвидированы:

$$S_{j,\text{сидмвор}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (\omega_{ji} - \omega_{j,\text{certif}})^2}{n_j - 1}} \quad (\text{Д13})$$

Среди  $n_j$  серий более всего из реализованных значений используют для оценки систематической составляющей  $\Theta$  погрешности измерений

$$\Theta = \max\{S_{j,\text{сидмвор}}\} \quad (\text{Д14})$$

Если условие (Д12) не удовлетворяется, это значит, методика содержит значимые систематические погрешности измерений и в таком случае рекомендуется выявить и ликвидировать источник этой погрешности.

Систематическая погрешность ( $\Delta$ ) может быть аддитивной (постоянной) и мультипликативной (пропорциональной величине аналитического сигнала или его экстенсивному параметру) при измерении по методике. Аддитивная систематическая погрешность, например, возникает когда «холостой» опыт за составом (кроме аналита) не отвечает опыту с пробой образца. Мультипликативная погрешность проявляется при несоответствия градуировочной зависимости, а также, когда в объекте, который анализируют присутствующие примеси, образующие соединения

подобные аналитической форме, и т.п. В общем виде модель погрешностей измерений:

$$\begin{aligned}\Delta_{ji} &= a + b\omega_{ji} \\ \Delta_{ji} &= \omega_{ji} - \omega_{j, \text{certif}}\end{aligned}\quad (\text{Д.15})$$

Для определения параметров  $a$  и  $b$  используют метод наименьших квадратов. При этом двумерный массив данных с индексами  $j$  и  $i$  **меняют** на одномерный с индексом  $l=i+j-1$  и тем же **числом** измерений ( $n_l = n_{ji}$ )

$$a = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} \omega_l^2 \sum_{l=1}^{n_l} \Delta_l - \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \sum_{l=1}^{n_l} (\omega_l \Delta_l)}{n_L \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}, \quad (\text{Д.16})$$

$$b = \frac{n_l \sum_{l=1}^{n_l} (\omega_l \Delta_l) - \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \sum_{i=1}^{n_l} \Delta_l}{n_l \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}. \quad (\text{Д.17})$$

Для полученной характеристики рассчитывают общую остаточную дисперсию ( $S_{\text{общ}}^2$ ) за формулой:

$$S_{\text{общ}}^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_j} [\Delta_l - (a + b\omega_l)]^2}{n_l - 2}, \quad f = n_l - 2 \quad (\text{Д.18})$$

и среднеквадратичные отклонения параметров “ $a$ ” и “ $b$ ” за формулами:

$$S_a = \sqrt{\frac{n_l * S_{\text{заз}}^2}{n_l \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}}, \quad f = n_l - 2, \quad (\text{Д.19})$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{\text{заз}}^2 \sum_{i=1}^{n_l} \omega_i^2}{n_l \sum_{i=1}^I \omega_i - (\sum_{i=1}^{n_l} \omega_i)^2}}, f = n_l - 2 \quad (\text{Д.20})$$

Значимость параметра “ $a$ ” устанавливают, рассчитывая отношение:  $t_a = \frac{|a|}{S_a} \leq t_{\text{теор}}(f, P = 0,95)$  и сравнивая его с табличным значением  $t$ -критерия [2] для  $f = n_l - 2$  и  $P = 0.95$ .

Если  $t_a < t_{\text{теор}}$ , значением “ $a$ ” можно пренебречь и считать, что адитивна составляющая систематической погрешности отсутствует – уравнение модели погрешностей принимает вид  $\Delta = b\omega$  где

$$b = \frac{\sum_{l=1}^{n_{ji}} \omega_l \Delta_l}{\sum_{l=1}^{n_{ji}} \omega_l^2} \quad (\text{Д.21})$$

В случае, когда при аттестации методики доступный только один образец с известными характеристиками, метод можно дополнить варьированием навесок или разведением проб.

При применении метода варьирования навесок или разведения проб при объединении с методом введения добавок компонента, которые определяют и сопутствующих компонентов формируют независимые выборки измерений и группируют их за признаками.

Для сгруппированных данных ( $\omega_{jkpl}$ ) по каждому образцу ( $j=1, \dots, n_j$ ), по каждой добавке ( $k=1, \dots, n_k$ ) и для варьирования навесок или разведения проб ( $p=0, 1, \dots, n_p$ ) отдельно вычисляют среднее значение и среднеквадратичное отклонение для каждой отдельной выборки:  $\bar{\omega}_{jkp}, S_{jkp}$ .

$$\bar{\omega}_{jkp} = \frac{1}{n_i} \sum_{i=1}^{n_i} \omega_{jkpi} \quad S_{jkp} = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{i=1}^{n_i} (\omega_{jkpi} - \bar{\omega}_{jkp})^2} \quad (\text{Д.22})$$

Для серии параллельных измерений проверяют условие:

$$\frac{(\bar{\omega}_{jkp} - \bar{\omega}_{jk(p-1)}) \sqrt{n_{jkp} + n_{jk(p-1)}}}{\sqrt{n_{jkp} S_{jkp}^2 + n_{jk(p-1)} S_{jk(p-1)}^2}} < t(n_j - 1, P = 0,95) \quad (Д23)$$

Если условие удовлетворяется, по уравнению (Д.24) рассчитывают среднеквадратичные отклонения от значения введенной добавки ( $z_r$ ) для серии единичных измерений по методике  $\omega_{j,k=r,pi}$ . Последние являются показателями воспроизводимости и выступают оценками систематической составляющей погрешности измерений, которые не могут быть ликвидированы:

$$S_{k,сидмвор} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_k} (\omega_{j,k=r,pi} - \omega_{j(k-r)pi} - z_r)^2}{n_{jkpi} - 1}} \quad (Д24)$$

Среди  $n_k$  серий наибольшее из реализованных значений используют для оценки систематической составляющей  $\Theta$  погрешности измерений

$$\Theta = \max\{S_{k,сидмвор}\}$$

Если условие не удовлетворяется, значит методика содержит значимые систематические погрешности измерений и в таком случае рекомендуется установить характер систематической погрешности, (див Д15-Д21) найти ее источник и исключить. После этого вернуться к расчетам показателя воспроизводимости по уравнению (Д24)

При варьировании навесок или разведении пробы систематическая погрешность проявляется, но действительное значение  $\omega_{jk,p,i}$  остается неизвестным. Чтобы установить характер систематической погрешности необходимо использовать метод добавок. Число добавок должно быть не меньше двух, измерение должно охватить весь рабочий (концентрационный) диапазон методики

Модель погрешностей измерений (Д15) формируют относительно двух или больше добавок:

$$\Delta \square = a + b \square \omega_{ji}$$



$$\begin{aligned}
\Delta_{j1pi} &= z_1 - \omega_{j,k=1,pi} - \omega_{j(k-1)pi} \\
\Delta_{j2pi} &= z_2 - \omega_{j,k=2,pi} - \omega_{j(k-2)pi} \\
&\dots\dots\dots \\
\Delta_{jrpi} &= z_r - \omega_{j,k=r,pi} - \omega_{j(k-r)pi}
\end{aligned}
\tag{Д24}$$

При этом многомерный массив данных с индексами  $j, k, p$  и  $i$  меняют на одномерный с индексом  $l=i+j+k+p-3$  и тем же числом измерений ( $n_l = n_{jkpi}$ ).

Дальнейшие расчеты адитивной ( $a$ ) и мультипликативной ( $b \square \omega_{ji}$ ) погрешностей выполняют согласно уравнениям (Д 16-Д21).

Определение систематической составляющей погрешности измерений при применении другой методики анализа с известными характеристиками погрешности измерений базируется на использовании альтернативной аттестованной методики (ААМ) для получения действительного значения характеристики, которую измеряют.

Алгоритм определения совпадает с алгоритмом, который приведено в методе с применением образцов с известными характеристиками и их погрешностями. Сертифицированное значение характеристики образца ( $\omega_{j,certif}$ ) заменяют на результат измерений  $\omega_{j,AAM}$  по альтернативной аттестованной методике; а дисперсию  $S^2_{j,certif}$  характеристики образца заменяют на приписанную характеристику методики ( $\delta^2_{AAM}$ ).

На протяжении нескольких десятилетий, когда разрабатывалась методология аттестации методик в практике аттестации методик химического анализа для оценки систематической составляющей погрешности измерений преимущественно использовали расчетный метода – вычисление суммарного значения составляющих систематической погрешности измерений

В основе таких расчетов лежит следующее. Максимально возможная не значимая систематическая погрешность измерений может быть оценена как суммарная случайная среднеквадратичная погрешность измерений по методике согласно закону накопления погрешностей.

Границы, в которых систематическая составляющая погрешности измерений, которую нельзя исключить,  $\pm \Theta$ , находят с заданной доверительной вероятностью  $P=0.95$  согласно [3]:

Конечный результат по методике выражается в общем виде функцией нескольких аргументов:

$$\omega = F(V_b, v_b, AS, a, b)$$

где,  $V_b$  – объемы мерных колб, использованных в методике;

$v_b$  – объемы пипеток, использованных в методике;

$a$  и  $b$  – параметры градуировочной зависимости  $AS=a + bc_A$

$AS$  – аналитический сигнал,  $c_A$  – концентрация анализа.

Суммарную неопределенность результата анализа оцениваем по уравнению:

$$\theta = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial v_i}\right)^2 s_{v_i}^2 + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial V_i}\right)^2 s_{V_i}^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial AS}\right)^2 s_{AS}^2}$$

$$\theta = c \sqrt{\sum_i \left(\frac{s_{v_i}^2}{v_i^2}\right) + \sum_i \left(\frac{s_{V_i}^2}{V_i^2}\right) + \left(\frac{s_a^2}{a^2}\right) + \left(\frac{s_b^2}{b^2}\right) + \left(\frac{s_{AS}^2}{AS^2}\right)} \quad (D25),$$

где,  $s_{v_i}, s_{V_i}, s_a, s_b, s_{AS}$  – среднеквадратичные отклонения соответствующих параметров; для объемов берут приписанные характеристики колб и пипеток, для каждого метода анализа известная величина  $s_{AS}$ , параметры градуировочного графика находят за линейным МНК в виде уравнений Д 26-Д30:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^I c_i^2 \sum_{i=1}^I \overline{AS}_i - \sum_{i=1}^I c_i \sum_{i=1}^I (c_i \overline{AS}_i)}{I \sum_{i=1}^I c_i - \left(\sum_{i=1}^I c_i\right)^2}, \quad (D26)$$

$$b = \frac{I \sum_{i=1}^I (c_i \overline{AS}_i) - \sum_{i=1}^I c_i \sum_{i=1}^I \overline{AS}_i}{I \sum_{i=1}^I c_i - \left(\sum_{i=1}^I c_i\right)^2}. \quad (D27)$$

Общее остаточное СКО  $S_{yx}$

$$S_{AS,c} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\overline{AS}_i - (a + bc)]^2}{N - 2}}, f = N - 2 \quad (\text{Д28})$$

СКО параметров “a” и “b”:

$$S_a = \sqrt{\frac{I * S_{AS,c}^2}{I \sum_{i=1}^I c_i - (\sum_{i=1}^I c_i)^2}}, f = N - 2, \quad (\text{Д29})$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{AS,c}^2 \sum_{i=1}^I c_i^2}{I \sum_{i=1}^I c_i - (\sum_{i=1}^I c_i)^2}}, f = N - 2. \quad (\text{Д30})$$

$N=I*J$  – число параллельных измерений;  $I$ - число растворов для градуирования,  $J$  – число параллельных измерений одного раствора,

$\overline{AS}_i$  - среднее значение измерений одного раствора

В случае когда методика не использует градуировочный график (например, в кулонометричном определении) уравнение вида (Д25) не содержит параметров градуирования.

Ниже приведены примеры для отдельных методик.

1) для методики (лаб. роб 1.3)

Массовая доля ( $\omega$ ) нитрат-иона в меласе вычисляют по формуле

$$\omega(NO_3^-) = \frac{10^{(E_1 - E_2)/k} \cdot V \cdot M}{m} 100\% \quad (\text{ДП1})$$

Где,  $m$  - масса навески меласы, г;  $V$  - вместительность мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$M$  - молярная масса нитрат-иона,  $M = 62$  г/моль;  $E_0$ ,  $k$  - параметры градуировки.

$$\Theta_\omega = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)^2 s_V^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial m}\right)^2 s_{m_{\text{ан}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial M}\right)^2 s_M^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial E_1}\right)^2 s_{E_1}^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial E_2}\right)^2 s_{E_2}^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial k}\right)^2 s_k^2} \quad (\text{ДП2})$$

Пренебрежем величиной  $(\frac{\partial \omega}{\partial M})^2 s_M^2$  и после раскрытия выражения для производных имеем:

$$\Theta_\omega = \sqrt{\frac{(10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{m^2} s_V^2 + \frac{(10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{m^4} s_{m_{al}}^2 + \frac{(\ln(10)E_2 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^2 m^2} s_E^2 + \frac{(\ln(10)E_1 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^2 m^2} s_E^2 + \frac{(\ln(10)(E_1-E_2) 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^4 m^2} s_k^2}$$

$$= \omega \sqrt{(\frac{s_V}{V})^2 + (\frac{s_m}{m})^2 + (\frac{s_E}{k})^2 + (\frac{s_E}{k})^2 + (\frac{s_k}{k})^2}$$

(ДПЗ)

2) для методики (лаб. роб 1.4:

Концентрацию бромид - ионов, с, в моль/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$c = \frac{Q_2 \times V_\kappa}{n_2 \times V_{al} \times V_{яч} \times F}$$

(ДП4)

где  $V_\kappa$  – вместительность мерной колбы, в которой содержится раствор для электрохимического окисления при 1.10 В, дм<sup>3</sup> (0.1 дм<sup>3</sup>);

$V_{al}$  – объем аликвоты пробы воды, которая отобрана для определения бромид - ионов путем электрохимического окисления раствора при 1.10 В после экстракционного удаления йода, дм<sup>3</sup> (0.05 дм<sup>3</sup>);

$V_{яч}$  – объем ячейки, в которой проводится электрохимическое окисление раствора, дм<sup>3</sup> (0.06 дм<sup>3</sup>);

$n_1, n_2$  – количество электронов, которые принимают участие в электрохимическом окислении йодид-ионов при 0.75 В и бромид-ионов при 1.10 В соответственно ( $n_1, n_2 = 1$ );

$Q_1$  и  $Q_2$  – количество электричества, которое прошло сквозь раствор в процессе его электрохимического окисления, соответственно, при 0.75 В или при 1.10 В, Кл;

$F$  – число Фарадея, равняется 96485 Кл/моль.

$$\Theta^2_c = \left(\frac{\partial c}{\partial V_\kappa}\right)^2 s_{V_{\kappa i}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_{al}}\right)^2 s_{V_{al}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_{яч}}\right)^2 s_{V_{яч}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial F}\right)^2 s_F^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial Q}\right)^2 s_Q^2 \quad (\text{ДП5})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right)^2 s_n^2 = 0 \quad \text{Величиной } \left(\frac{\partial c}{\partial F}\right)^2 s_F^2 \text{ можно пренебречь.}$$

$$\Theta_c = c \sqrt{\left(\frac{s_{V_{\kappa i}}^2}{V_\kappa^2}\right) + \left(\frac{s_{V_{al}}^2}{V_{al}^2}\right) + \left(\frac{s_{V_{яч}}^2}{V_{яч}^2}\right) + \left(\frac{s_Q^2}{Q^2}\right)} \quad (\text{ДП6})$$

См. также программу аттестации, приведенную в следующем приложении.

3.3 Границы интервала, в котором погрешность результата измерений, полученного как среднее арифметическое из результатов двух единичных измерений, с заданной доверительной вероятностью  $P = 0.95$  находится в рассмотренном концентрационном интервале, ( $\delta$  рассчитывают согласно [3] по одной из формул:

$$\delta = \frac{1,96\sigma}{\sqrt{2}}, \quad \text{если } \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \leq 0.8; \quad (\text{Д.31})$$

$$\delta = \Theta, \quad \text{если } \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \geq 8; \quad (\text{Д.32})$$

$$\delta = \frac{\frac{1,96\sigma}{\sqrt{2}} + \Theta}{\frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \sqrt{3.63}} \sqrt{\frac{\Theta^2}{3.63} + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right)^2}, \quad \text{если } 0.8 \leq \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \leq 8. \quad (\text{Д.33})$$

3.4 В зависимости от условий выполнения измерений осуществляют контроль сходимости или воспроизводимости.

Контроль сходимости измерений осуществляют за расхождениями результатов двух единичных измерений  $\omega_1, \omega_2$  □

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при условии:

$$\frac{2|\omega_1 - \omega_2|}{\omega_1 + \omega_2} * 100 \leq d, \quad (\text{Д.34})$$

где d- норматив оперативного контроля сходимости для двух единичных измерений и P=0.95, что исчисляется по формуле:

$$d = 2,8\sigma. \quad (\text{Д.35})$$

Контроль воспроизводимости измерений осуществляют за расхождениями результатов двух повторных единичных измерений, выполненных при условиях воспроизводимости,  $\omega_1, \omega_2$  □

### 3.5 Представление и оформление результатов измерений.

Результаты измерений представляют именованным числом.

Вместе с результатом измерений указывают количество единичных измерений, усреднением которых полученный результат, и принятый уровень доверительной вероятности.

Характеристики погрешности выражают числом, которое содержит не более двух значащих цифр.

Числовое значение результата измерений должно заканчиваться цифрой того же разряда, который и значение абсолютной погрешности.

Результаты измерений оформляются протоколом.

В четвертом разделе программы указывают на какой лабораторной базе будут проведены экспериментальные исследования по определению характеристик погрешности (название лаборатории и название организации, которая аккредитована на право выполнения измерений).

В программе отмечают, что требования к технике безопасности выполнения работ согласно п. 5 МВИ.

Требования к квалификации исполнителей экспериментальных исследований согласно п. 6 МВИ. К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются операторы которые отвечают требованиям.

### Литература к Приложению 1

1. ГОСТ 8.010–99 ГСИ. Методики выполнения измерения.
2. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики.– М.: Наука., 1983. – 416 с.
3. ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

## Приложение 2

### ПРОГРАММА

определение характеристик погрешности методики выполнения измерений массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) при совместном присутствии в очищенных возвратных водах полярографическим методом

Эта программа предназначена для определения характеристик погрешности методики выполнения измерений( далее – МВИ) массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) при общем присутствии в очищенных сточных водах полярографическим методом.

Программа регламентирует состав и содержание работ по определению характеристик случайной и систематической составляющих погрешности и составленная согласно требованиям [1].

1 Подготовка к проведению экспериментальных исследований

1.1 Диапазон измерений массовых концентраций металлов в очищенных сточных водах составляет:

- для хрома(VI) – от 0.20 до 3.00 мг/дм<sup>3</sup> включительно;
- для меди(II) – от 0.30 до 3.00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно;
- для кадмия(II) – от 0.20 до 2.00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно;
- для цинка(II) – от 0.50 до 5.00 мг/ дм<sup>3</sup> включительно.

Нормы погрешности измерений массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) в очищенных сточных водах регламентировано ДСТУ ГОСТ 27384 [2] и приведено в таблице А.1.

Последовательность воспроизведения массовой концентрации металлов носит случайный характер.

1.2 При измерении массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) полярографическим методом реализуется метод сравнения с мерой.

1.3 При измерении массовых концентраций хрома(VI), меди(II), кадмия(II) и цинка(II) используют следующие средства измерительной техники:

Таблица А.1

Нормы погрешности измерений массовой концентрации металлов в сточных водах

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла, мг/л	Нормы относительной погрешности, $\pm\delta$ , %
Хром(VI)	Свыше 0.01 до 1.00 включительно	50
	Свыше 1.00	25
Медь(II)	Свыше 0.10 до 1.00 включительно	25
	Свыше 1.00	10
Кадмий(II)	Свыше 0.01 до 1.00 включительно	15
	Свыше 1.00	10
Цинк(II)	Свыше 0.01 до 1.00 включительно	50
	Свыше 1.00	25

- полярграф ПУ-1 или аналогичный с ртутным капающим электродом и полярграфической ячейкой с донной ртутью;
- колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 согласно ГОСТ 1770;
- пипетки мерные с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10 согласно ГОСТ 29169;
- пипетки мерные градуированы 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10 согласно ГОСТ 29227;
- цилиндры мерные 1-50, 1-100, 1-500 согласно ГОСТ 1770;
- весы лабораторные общего назначения 3 класса с самой большой нагрузкой 200г и погрешностью взвешивания не больше 0.05г согласно ГОСТ 24104;
- Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома(VI) с аттестованным значением массовой концентрации ионов хрома(VI) 1.0 мг/см<sup>3</sup> державный стандартный образец Украины (ДСОУ) 022.84-98;



- Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди(II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов меди(II)  $1.0 \text{ мг/см}^3$  ДСОУ 022.47-96;
- Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия(II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов кадмия(II)  $1.0 \text{ мг/см}^3$  ДСОУ 022.42-96;
- Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка(II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов цинка(II)  $1.0 \text{ мг/см}^3$  ДСОУ 022.63-96.

Средства измерительной техники должны быть поверенные органами Госстандарта Украины. Допустимо использование других средств измерительной техники, метрологические характеристики которых не хуже вышеуказанных.

1.4 Образцами для аттестации (далее ОА) в случае определения случайной составляющей погрешности служат пробы реальных сточных вод трех типов, которые при необходимости разбавлялись, или в них вносились добавки металлов для достижения заданного уровня концентраций. Состав исходных сточные воды приведены ниже. Общее количество ОА – 21. При этом среди ОА должны быть пробы на уровне массовых концентраций металлов близких к нижней и верхней границам диапазона измерений, его середины.

ОА № 1 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков. Содержит в своем составе ( $\text{мг/дм}^3$ ): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 0.2; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 2 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 1) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.1 \text{ мг/л}$ ; цинка(II)  $\sim 0.1 \text{ мг/дм}^3$ . Содержит в своем составе приблизительно ( $\text{мг/дм}^3$ ): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.8; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 0.3; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 3 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков. Содержит в своем составе ( $\text{мг/дм}^3$ ): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.5; меди(II) – 0.30; хрома(VI) – 0.4; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.2; pH воды составляет 7.2.

ОА № 4 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 3) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.1 \text{ мг/дм}^3$ , меди(II)  $\sim 0.1 \text{ мг/дм}^3$ ; цинка(II)  $\sim 0.1 \text{ мг/дм}^3$ . Содержит в своем составе ( $\text{мг/дм}^3$ ): зависших веществ –

200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.6; меди(II) – 0.45; хрома(VI) – 0.5; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 5 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 3) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.1$  мг/дм<sup>3</sup>, меди(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>; цинка(II)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 0.6; хрома(VI) – 0.5; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 6 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 3) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.2$  мг/дм<sup>3</sup>, меди(II)  $\sim 0.4$  мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 1.0; меди(II) – 0.7; хрома(VI) – 0.6; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 7 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 3) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>, меди(II)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 0.8; хрома(VI) – 0.7; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 8 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 1) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.6$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II)  $\sim 0.2$  мг/дм<sup>3</sup>; цинка(II)  $\sim 1.0$  мг/л. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 1.7; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 0.8; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.6; pH воды составляет 7.2.

ОА № 9 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 1) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.7$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>; цинка(II)  $\sim 1.3$  мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 2.0; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 0.9; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.7; pH воды составляет 7.2.

ОА № 10 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 1) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.8$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II)  $\sim 0.4$  мг/дм<sup>3</sup>; цинка(II)  $\sim 1.8$  мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 2.5; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 1.0; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 0.8; pH воды составляет 7.2.

ОА № 11 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ЗА № 1) с добавкой хрома(VI)  $\sim 0.9$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II)  $\sim 0.6$  мг/дм<sup>3</sup>; цинка(II)  $\sim$

3.0 мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 3.7; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 1.1; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 1.0; pH воды составляет 7.2.

ЗА № 12 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ЗА № 1) с добавкой хрома(VI) ~ 1.0 мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II) ~ 0.7 мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 1.2; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 1.3; pH воды составляет 7.2.

ЗА № 13 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков (ОА № 1) с добавкой хрома(VI) ~ 1.1 мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II) ~ 1.1 мг/л. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 1.0; хрома(VI) – 1.3; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 1.4; pH воды составляет 7.2.

ОА № 14 Вода завода “Коммунар”, г. Харьков. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): зависших веществ – 200; нефтепродуктов – 1.0; железа – 1.2; цинка(II) – 0.7; меди(II) – 1.3; хрома(VI) – 1.4; хрома(III) – 0.3; кадмия(II) – 1.6; pH воды составляет 7.2.

ОА № 15 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г. Харьков. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 1.5; меди(II) – 1.5; никеля – 4.7; цинка(II) – 4.4; кадмия(II) – 1.7; pH воды составляет 7.6.

ОА № 16 Вода завода “Теплоавтоматика”, г. Харьков. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 1.6; никеля – 3.6; цинка(II) – 1.3; меди(II) – 1.9; кадмия(II) – 1.8.

ОА № 17 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г. Харьков (ОА № 15) с добавкой хрома(VI) ~ 0.2 мг/дм<sup>3</sup>, меди(II) ~ 0.5 мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II) ~ 0.3 мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 1.7; меди(II) – 2.0; никеля – 4.7; цинка(II) – 4.4; кадмия(II) – 1.9; pH воды составляет 7.6.

ОА № 18 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г. Харьков (ОА № 15) с добавкой хрома(VI) ~ 0.5 мг/дм<sup>3</sup>, меди(II) ~ 0.6 мг/дм<sup>3</sup>; кадмия(II) ~ 0.3 мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 2.5; никеля – 4.7; меди(II) – 2.1; цинка(II) – 4.2; кадмия(II) – 2.0; pH воды составляет 7.6.

ОА № 19 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г. Харьков (ОА № 15) с добавкой хрома(VI) ~ 0.8 мг/дм<sup>3</sup>, меди(II) ~ 1.2 мг/дм<sup>3</sup>. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 2.3; никеля – 4.7; меди(II) – 2.7; цинка(II) – 4.2; pH воды составляет 7.6.

ОА № 20 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г.Харьков (ОА № 15) с добавкой хрома(VI)  $\sim 1.0 \text{ мг/дм}^3$ , меди(II)  $\sim 1.5 \text{ мг/дм}^3$ . Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 2.5; никеля – 4.7; меди(II) – 3.0; цинка(II) – 4.2; pH воды составляет 7.6.

ОА № 21 Вода завода “Укрэнергоремонт”, г.Харьков. Содержит в своем составе (мг/дм<sup>3</sup>): хрома(VI) – 2.8; никеля – 4.7; цинка(II) – 5.0; pH воды составляет 7.6.

Каждый ОА анализируют 2 аналитика, выполняя не менее чем по 5 единичных измерений в серии на протяжении одного дня.

Измерение массовой концентрации ОА выполняют на протяжении времени, которое не превышает срока его сохранения.

## 2 Проведение экспериментальных исследований

2.1 Подготовку прибора к работе проводят согласно п. 8.4 МВИ. Приготавливание градуировочных растворов и установление параметров градуировочных характеристики проводят согласно п. 8 MBV.

2.2 Экспериментальное исследование реальных проб проводят согласно плану эксперимента, изложенному в п. 1.5 этой Программы, и требований МВИ.

2.3 Отбрасывание значений, которые резко выделяются, и корректирование данных категорически не допускается.

3 Образа обработки и требования к оформлению результатов исследований

3.1 Согласно (3( за характеристику случайной составляющей погрешности измерений за МВИ принимают среднее квадратичное отклонение( далее – СКО) случайной составляющей погрешности измерений.

Определения осуществляют в предположении о нормальном законе распределения случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации металлов. ОА по п. 1.4 этой Программы распределяют по содержанию металла на диапазоны.

3.1.1 Самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях сходимости в выбранном концентрационном диапазоне

$\sigma_{36}(\hat{\delta})$  определяют, последовательно выполняя следующие вычислительные операции.

3.1.1.1 Для каждого ОА и каждого аналитика при соблюдении условий сходимости вычисляют средние арифметические серий единичных измерений  $\bar{X}_{ij}$  и соответствующие СКО  $S_{3бij}$ :

$$\bar{X}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{K_{ij}} X_{ijk}}{K_{ij}}, \quad (A.1)$$

$$S_{сход\ ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K_{ij}} (X_{ijk} - \bar{X}_{ij})^2}{K_{ij} - 1}}, \quad (A.2)$$

$i$  - номер ОА,  $i = 1, \dots, I$

$I$  - количество ОА в выбранном концентрационном диапазоне

$j$  - номер аналитика,  $j = 1, \dots, J$ ;

$J$  – количество аналитиков,  $J = 2$ ;

$k$  - номер единичного измерения в серии,  $k = 1, \dots, K_{ij}$ ;

$K_{ij}$  - количество единичных измерений в серии, которые отвечают  $i$ -ому ОА и  $j$ -ому аналитику,  $K_{ij} = 5$ ;

$X_{ij}$  -  $k$ -ий результат из серии единичных измерений, которые отвечает  $i$ -ому ОА и  $j$ -ому аналитику

Количество степеней свободы при вычислении  $S_{3бij}$  составляет  $f = K_{ij} - 1$

3.1.1.2 Результаты каждой из серий единичных измерений проверяют на наличие аномальных результатов (отягощенных чрезмерной погрешностью) за  $\beta$ -критерием.

Для этого вычисляют значение  $\beta_{ij}$ :

$$\beta_{ij} = \frac{\left| X_{ijk}^{\max(\min)} - \bar{X}_{ij} \right|}{S_{сход\ ij}} \quad (A.3)$$

где  $X_{ijk}^{\max(\min)}$  – результат серии, которая более всего отличается от среднего арифметического.

Вычисленные значения  $\beta_{ij}$  сравнивают с табличными  $\beta_T$  [4] для степеней свободы

$$f_{ij} = K_{ij} - 1 \text{ и доверительной вероятности } P = 0.95.$$

Если  $\beta_{ij} < \beta_T$ , делают вывод об отсутствии грубого промаха в результатах измерений. В противном случае ( $\beta_{ij} > \beta_T$ ), признают, что результат  $X_{ijk}^{\max(\min)}$  отягощенный чрезмерной погрешностью и его исключают из дальнейших расчетов.

Результаты, которые остались, дальше проверяют на наличие грубого промаха согласно выше описанной процедуры, для чего вычисляют новые значения  $\bar{X}_{ij}$ ,  $S_{3\delta ij}$ ,  $\beta_{ij}$ . Процедуру проверки повторяют до тех пор, пока не будут выявленные и исключенные все результаты, которые содержат чрезмерную погрешность.

3.1.1.3 Вычисляют дисперсии  $S_{3\delta ij}^2$  и проверяют их на однородность с помощью критерия Фишера. Для этого вычисляют значение  $F_i$  – отношение большей из двух дисперсий к меньшей:

$$F_i = \frac{\max\{S_{3\delta ij}^2\}}{\min\{S_{3\delta ij}^2\}}. \quad (\text{A.4})$$

Рассчитанные значения  $F_i$  сравнивают с табличными  $F_T$  [4] для доверительной вероятности  $P = 0.95$  и степеней свободы  $f_{i1}$  и  $f_{i2}$ .

Если  $F_i < F_T$ , то рассмотренные дисперсии однородные и по ним определяют СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости для данного ОА:

$$S_{\text{сход } i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J f_{ij} S_{3\delta ij}^2}{\sum_{j=1}^J f_{ij}}}. \quad (\text{A.5})$$

В противном случае ( $F_i > F_T$ ) за оценку СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости для данного ОА принимают большее значение из реализованных:

$$S_{\text{сход } i} = \max\{S_{\text{сход } ij}\}. \quad (\text{A.6})$$

3.1.1.4 В выбранных диапазонах измерений вычисленные дисперсии  $S_{cxo\partial i}^2$  в зависимости от них количества проверяют на однородность по критерию Фишера или по критерию Кохрена. Для этого вычисляют значение  $F_{cxo\partial}$  или  $G_{cxo\partial}$ :

$$F_{cxo\partial} = \frac{\max\{S_{cxo\partial i}^2\}}{\min\{S_{cxo\partial i}^2\}}; \quad (A.7)$$

$$G_{cxo\partial} = \frac{\max\{S_{cxo\partial i}^2\}}{\sum_{i=1}^I S_{cxo\partial i}^2}. \quad (A.8)$$

Рассчитанные значения  $F_{cxo\partial}$  или  $G_{cxo\partial}$  сравнивают из табличными ( $F_m$  или  $G_r$ ) [4] для доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Если  $F_{cxo\partial} < F_T$  или  $G_{cxo\partial} < G_T$ , то рассмотренные дисперсии однородные, и за ними определяют:

СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$S_{cxo\partial} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I f_i S_{cxo\partial i}^2}{\sum_{i=1}^I f_i}}, \quad (A.9)$$

самое большое возможное значение СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$\sigma_{cxo\partial}(\Delta) = S_{cxo\partial} \sqrt{\frac{f}{\chi_{P,f}^2}}, \quad (A.10)$$

$$\text{где } f_i = \sum_{j=1}^I \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1), \quad (A.11)$$

$$f = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1),$$

$\chi^2_{p,f}$  – квантиль  $\chi^2$  – распределения для односторонней доверительной вероятности  $P = 0.95$  и  $f$  степеней свободы,

- самое большое из возможных значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях сходимости для каждого ОА

$$\sigma_{сход\ i}(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{\sigma_{сход}(\overset{\circ}{\Delta})}{X_i} \cdot 100 \quad (A.13)$$

и за самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях сходимости в выбранном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для соответствующих ОА

$$\sigma_{сход}(\overset{\circ}{\delta}) = \max \left\{ \sigma_{сход\ i}(\overset{\circ}{\delta}) \right\}. \quad (A.14)$$

В противном случае ( $F_{сход} > F_T$  или  $G_{сход} > G_T$ ):

- за СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для ОА, что входят в диапазон:

$$S_{сход} = \max \{ S_{сход} \}; \quad (A.15)$$

- самое большое из возможных значение СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне рассчитывают по формуле (A.10);

- самое большое из возможных значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях сходимости для каждого ЗА рассчитывают по формуле (A.13);

- за самое большое из возможных значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях сходимости в выбранном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для соответствующих ОА (формула A.14);



При превышении табличных значений критериев Фишера или Кохрена ( $F_{\text{сход}} > F_{\text{т}}$  или  $G_{\text{сход}} > G_{\text{т}}$ ) допустимо действовать по такому алгоритму:

- вычисляют самое большое возможное значение СКО случайной составляющей погрешности результатов единичных измерений при условиях сходимости для каждого ОА

$$\sigma_{\text{сход},i}(\overset{\circ}{\Delta}) = S_{\text{сход},i} \sqrt{\frac{f_i}{\chi_{P,f}^2}}, \quad (\text{A.16})$$

где 
$$f_i = \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1),$$

$\chi_{P,f}^2$  – квантиль  $\chi^2$  – распределения для односторонней доверительной вероятности  $P = 0.95$  и  $f_i$  ступеней свободы;

- вычисляют самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях сходимости для каждого ОА

$$\sigma_{\text{сход},i}(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{\sigma_{\text{сход},i}(\overset{\circ}{\Delta})}{\overline{X}_i} \cdot 100 \quad (\text{A.17})$$

и за самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях сходимости в выбранном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для соответствующих ОА (формула А.14).

3.1.2 Самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях воспроизводимости в исследуемом концентрационном

диапазоне,  $\sigma_{\text{вос}}(\overset{\circ}{\delta})$ , определяют следующим образом.

3.1.2.1 Для каждого ОА вычисляют среднее арифметическое  $\overline{X}_i$  за формулой А.1 и соответствующее СКО,  $S_{\text{вос},i}$ :

$$S_{\text{соч},i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (X_{ijk} - \bar{X}_i)^2}{\sum_{j=1}^J K_{ij} - 1}}, \quad (\text{A.18})$$

3.1.2.2 Результаты, полученные для каждого ОА, проверяют на наличие аномальных результатов (отягощенных чрезмерной погрешностью) по п. 3.1.1.2.

3.1.2.3 В выбранных диапазонах измерений вычисленные дисперсии  $S_{\text{соч},i}^2$  в зависимости от них количества проверяют на однородность по критерию Фишера или критерием Кохрена. Для чего вычисляют значение  $F_{\text{с}}$  или  $G_{\text{с}}$ :

$$F_{\text{с}} = \frac{\max \{S_{\text{соч},i}^2\}}{\min \{S_{\text{соч},i}^2\}}; \quad (\text{A.19})$$

$$G_{\text{с}} = \frac{\max \{S_{\text{соч},i}^2\}}{\sum_{i=1}^I S_{\text{соч},i}^2}. \quad (\text{A.20})$$

Вычисленные значения  $F_{\text{в}}$  или  $G_{\text{в}}$  сравнивают из табличными ( $F_m$  или  $G_m$ ) [4] для доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Если  $F_{\text{с}} < F_m$  или  $G_{\text{с}} < G_m$ , то рассмотренные дисперсии однородные, и по ним определяют:

- СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях воспроизводимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$S_{\text{соч}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I f_i S_{\text{соч},i}^2}{\sum_{i=1}^I f_i}}, \quad (\text{A.21})$$

- самое большое возможное значение СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях сходимости в рассмотренном концентрационном диапазоне

$$\sigma_{\text{соч}}(\overset{\circ}{\Delta}) = S_{\text{соч}} \sqrt{\frac{f}{\chi_{p,f}^2}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\text{где } f_i = \sum_{j=1}^J \left( \sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ij} - 1 \right), \quad (\text{A.23})$$

$$f = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \left( \sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ijk} - 1 \right), \quad (\text{A.24})$$

$\chi_{p,f}^2$  – квантиль  $\chi^2$  – распределения для односторонней доверительной вероятности  $P = 0.95$  и  $f$  степеней свободы,

- самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при условиях воспроизводимости для каждого ЗО

$$\sigma_{\text{соч},i}(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{\sigma_{\text{соч}}(\overset{\circ}{\Delta})}{\bar{X}_i} \cdot 100 \quad (\text{A.25})$$

и за самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях воспроизводимости в выбранном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для соответствующих ОА

$$\sigma_{\text{соч}}(\overset{\circ}{\delta}) = \max \left\{ \sigma_{\text{соч},i}(\overset{\circ}{\delta}) \right\}. \quad (\text{A.26})$$

В другом случае ( $F_{\text{с}} > F_m$  или  $G_{\text{с}} > G_m$ ):

- за СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях воспроизводимости в рассмотренном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для ОА, что входят в диапазон:

$$S_{\text{с}} = \max \{ S_{\text{с}i} \}; \quad (\text{A.27})$$

- самое большое возможное значение СКО случайной составляющей погрешности измерений при условиях воспроизводимости в рассмотренном концентрационном диапазоне рассчитывают по формуле A.22;

- самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений при

условиях воспроизводимости для каждого ОА рассчитывают за формулой А.25;

- за самое большое возможное значение СКВ случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях воспроизводимости в выбранном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных для соответствующих ОА (формула А.26);

При превышении табличных значений критериев Фишера или Кохрена ( $F_{\sigma} > F_m$  или  $G_{\sigma} > G_m$ ) можно действовать за таким алгоритмом:

- вычисляют самое большое возможное значение СКВ случайной составляющей погрешности результатов единичных измерений при условиях воспроизводимости для каждого ЗА

$$\sigma_{\sigma oc,i}(\overset{\circ}{\Delta}) = S_{\sigma oc,i} \sqrt{\frac{f_i}{\chi_{p,f}^2}}, \quad (A.28)$$

$$\text{где } f_i = \sum_{j=1}^J \left( \sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ij} - 1 \right),$$

$\chi_{p,f}^2$  – квантиль  $\chi^2$  – распределения для односторонней доверительной вероятности  $P = 0.95$  и  $f_i$  степеней свободы;

- вычисляют самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях воспроизводимости для каждого ОА

$$\sigma_{\sigma oc,i}(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{\sigma_{\sigma oc,i}(\overset{\circ}{\Delta})}{X_i} \cdot 100 \quad (A.29)$$

и за самое большое возможное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности результатов единичных измерений при условиях воспроизводимости в рассмотренном концентрационном диапазоне принимают большее значение из реализованных значений в ряде исследуемых ОА (формула А.26).

3.2 Границы, в которых неисключенная систематическая составляющая погрешности измерений (далее – НССП),  $\pm \Theta$

находится с заданной доверительной вероятностью  $P=0.95$ , определяют согласно [5]:

$$\Theta = 1.1 \sqrt{\sum_{l=1}^L \Theta_l^2}, \quad (\text{A.30})$$

где  $\Theta_l$  – граница  $l$ -ой НССП;

$L$  ( количество составляющих НССП.

Можно выделить такие основные составляющие НССП, а именно:

$\Theta_1$ – погрешность измерений массовой концентрации металлов с помощью градуировочной характеристики;

$\Theta_2$  – погрешность приготовления градуировочных растворов;

$\Theta_3$  – погрешность прибора.

3.2.1 Параметры градуировочной характеристики для измерений массовых концентраций металлов, характеристики погрешности этих параметров и характеристики погрешности измерений с помощью соответствующих градуировочных характеристик определяют по экспериментальным данными, из полярограм трех серий градуировочных растворов на уровнях концентраций

хрома (VI) – 0.00 (холостая проба); 0.20; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50 мг/дм<sup>3</sup>;

меди(II) – 0.00 (холостая проба); 0.30; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50 мг/дм<sup>3</sup>;

кадмия(II) – 0.00 (холостая проба); 0.20; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00 мг/дм<sup>3</sup>;

цинка(II) – 0.00 (холостая проба); 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 3.50; 5.0 мг/дм<sup>3</sup>.

Для каждой серии единичных измерений аналитического сигнала  $y$  вычисляют среднее арифметическое  $\bar{y}_i$  и СКВ  $S_i$  результатов единичных измерений:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^J y_{ij}}{J}, \quad (\text{A.31})$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{J-1}}, \quad (\text{A.32})$$

где  $i$  ( номер градуировочного раствора,  $i=1, \dots, I$ ;

$I$  – кількість градуировочных растворов;

$j$  ( номер единичного измерения аналитического сигнала в серии  $j = 1, \dots, J$ ;

$J$  ( количество единичных измерений,  $J = 3$ .

Результаты каждой серии проверяют на наличие аномальных результатов аналогично процедуре, описанной в п. 3.1.1.2.

Проверку однородности дисперсий  $S_i^2$  проводят для каждого концентрационного диапазона с помощью критерия Кохрена. Для этого вычисляют значение  $G$ :

$$G = \frac{\max\{S_i^2\}}{\sum_{i=1}^I S_i^2}. \quad (\text{A.33})$$

Рассчитанные значения  $G$  сравнивают с табличными  $G_m$  для доверительной вероятности  $P = 0.95$ . Если  $G < G_m$ , то рассмотренные дисперсии однородные и соответствующие данные можно использовать для установления градуировочной характеристики. В другом случае ( $G > G_m$ ) дисперсии неоднородные и соответствующую серию результатов единичных измерений исключают из дальнейшей обработки, а оставшиеся, данные, снова проверяют на однородность.

Проверенные экспериментальные дани с помощью метода наименьших квадратов используют для определения параметров ( $a$ ) и ( $b$ ) линейной градуировочной характеристики

$y = a + b \cdot x$  для каждого из установленных концентрационных диапазонов:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^I x_i^2 \sum_{i=1}^I \bar{y}_i - \sum_{i=1}^I x_i \sum_{i=1}^I (x_i \bar{y}_i)}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left( \sum_{i=1}^I x_i \right)^2}, \quad (\text{A.34})$$

$$b = \frac{I \sum_{i=1}^I (x_i \bar{y}_i) - \sum_{i=1}^I x_i \sum_{i=1}^I \bar{y}_i}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left( \sum_{i=1}^I x_i \right)^2}. \quad (\text{A.35})$$

Для полученной градуировочной характеристики рассчитывают остаточное СКО  $S_{yx}$  по формуле:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\bar{y}_i - (a + bx)]^2}{J \cdot I - 2}}, \quad f = I \cdot J - 2 \quad (\text{A.36})$$

и СКО параметров “ $a$ ” и “ $b$ ” по формулам:

$$S_a = \sqrt{\frac{I \cdot S_{yx}^2}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left( \sum_{i=1}^I x_i \right)^2}}, \quad f = I \cdot J - 2, \quad (\text{A.27})$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{yx}^2 \sum_{i=1}^I x_i^2}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left( \sum_{i=1}^I x_i \right)^2}}, \quad f = I \cdot J - 2. \quad (\text{A.38})$$

Доверительные интервалы параметров “ $a$ ” и “ $b$ ” рассчитывают по формулам:

$$\Delta a = t(f = I \cdot J - 2; P = 0.95) S_a, \quad (\text{A.39})$$

$$\Delta b = t(f = I \cdot J - 2; P = 0.95) S_b \quad (\text{A.40})$$

что позволяет определить число знаков после запятой для параметров “ $a$ ” и “ $b$ ”.

Значимость параметра “ $a$ ” устанавливают, рассчитывая отношение:

$$t_a = \frac{|a - 0|}{S_a} \quad (\text{A.41})$$

и сравнивая его с табличным значением  $t$ -критерия (4( для  $f = IJ - 2$  и  $P = 0.95$ ).

Если  $t_a < t_{\alpha}$ , значением “ $a$ ” можно пренебречь и уравнение градуировочной характеристики принимает вид  $y = bx$ , где

$$b = \frac{\sum_{i=1}^I x_i y_i}{\sum_{i=1}^I x_i^2} \quad (\text{A.42})$$

В этом случае остаточную дисперсию  $S_{yx}^*$  определяют по формуле:

$$S_{yx}^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\bar{y}_i - (bx)]^2}{I - 1}}, \quad f = IJ - 1. \quad (\text{A.43})$$

Для каждого ровня концентраций рассчитывают границы, в которых находится погрешность результата измерений за градуировочной характеристикой с доверительной вероятностью  $P = 0.95$ :

$$\Delta x_i = \frac{t(f, P) S_{yx}}{b} \sqrt{\frac{1}{IK} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_i - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (\text{A.44})$$

где  $\bar{y}$  – среднее арифметическое значений  $y_i$ , полученных из градуировочной характеристики;

$\bar{x}$  – среднее значение массовых концентраций  $x_i$  градуировочных растворов;

$n$  – число единичных измерений, из которых получен результат измерений по МВИ;



$t$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0.95$  и числе степеней свободы  $f = I - 2$ .

Более всего из реализованных значений используют для оценки относительной погрешности измерений с помощью градуировочной характеристики  $\Theta_1$ :

$$\Theta_1 = (\Delta x_i / x_i) \times 100 \% . \quad (\text{A.45})$$

3.2.2 Погрешность приготовления градуировочных растворов  $\Theta_2$  определяют по формуле:

$$\Theta_2 = \sqrt{\Theta_a^2 + \sum_i \left( \frac{\Delta V_{ki}}{V_{ki}} * 100 \right)^2 + \sum_j \left( \frac{\Delta V_{nj}}{V_{nj}} * 100 \right)^2} , \quad (\text{A.46})$$

где  $\Theta_a$  – погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации металла в стандартном образце, который использовался, %;

$\Delta V_{ki}$  – погрешности мерных колб, которые использовались для приготовления градуировочных растворов, согласно ГОСТ 1770, см<sup>3</sup>;

$V_{ki}$  – объемы мерных колб, которые использовались для приготовления градуировочных растворов, см<sup>3</sup>;

$i$  – количество мерных колб, которые использовались;

$\Delta V_{nj}$  – погрешности пипеток согласно ГОСТ 29169, что использовались для отбора аликвот при приготовлении градуировочных растворов, см<sup>3</sup>;

$V_{nj}$  – объемы пипеток, которые использовались, см<sup>3</sup>;

$j$  – количество пипеток, которые использовались.

3.2.3 Погрешность прибора  $\Theta_3$  устанавливают из соответствующей технической документацией.

3.3 Границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений, полученного как среднее арифметическое из результатов двух единичных измерений, с заданной доверительной вероятностью  $P = 0.95$  находится в рассмотренном концентрационном интервале,  $\delta$  рассчитывают согласно [5] по одной из формул:

$$\delta = \frac{1,96 \sigma_{\epsilon}(\delta)}{\sqrt{2}} , \quad \text{если} \quad \frac{\Theta \sqrt{2}}{\sigma_{\epsilon}(\delta)} \leq 0.8; \quad (\text{A.47})$$

$$\delta = \Theta, \quad \text{если} \quad \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma_{\delta}(\delta)} \geq 8; \quad (\text{A.48})$$

$$\delta = \frac{\frac{1,96\sigma_{\delta}(\delta)}{\sqrt{2}} + \Theta}{\frac{\sigma_{\delta}(\delta)}{\sqrt{2}} + \frac{\Theta}{\sqrt{3.63}}} \sqrt{\frac{\Theta^2}{3.63} + \left(\frac{\sigma_{\delta}(\delta)}{\sqrt{2}}\right)^2}, \text{ если}$$

$$0.8 \leq \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma_{\delta}(\delta)} \leq 8. \quad (\text{A.49})$$

3.4 В зависимости от условий выполнения измерений осуществляют контроль сходимости или воспроизводимости.

3.4.1 Контроль сходимости измерений осуществляют за расхождениями результатов двух единичных измерений массовой концентрации металлов в рабочей пробе, выполненных при условиях сходимости (один аналитик, в один день),  $X_{1\text{сход}}$  и  $X_{2\text{сход}}$ .

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при условии:

$$\frac{2|X_{1\text{сход}} - X_{2\text{сход}}|}{X_{1\text{сход}} + X_{2\text{сход}}} * 100 \leq d_{\text{сход}}, \quad (\text{A.50})$$

где  $d_{\text{сход}}$  – норматив оперативного контроля сходимости для двух единичных измерений и  $P=0.95$ , что исчисляется по формуле:

$$d_{\text{сход}} = 2,8\sigma_{\text{сход}}\left(\delta\right). \quad (\text{A.51})$$

3.4.2 Контроль воспроизводимости измерений осуществляют за расхождениями результатов двух повторных единичных измерений массовой концентрации металлов в рабочей пробе, выполненных при условиях воспроизводимости,  $X_{1\text{в}}$  и  $X_{2\text{в}}$ .

Решение об удовлетворительной воспроизводимости принимают при условии:

$$\frac{2|X_{1e} - X_{2e}|}{X_{1e} + X_{2e}} * 100 \leq d_e, \quad (\text{A.52})$$

где  $d_e$  – норматив оперативного контроля воспроизводимости для двух повторных измерений и  $P = 0.95$ , что исчисляется по формуле:

$$d_e = 2,77\sigma_e \left( \delta^\circ \right). \quad (\text{A.53})$$

3.4.3 Контроль погрешности МВИ осуществляют по результатам измерения массовой концентрации металлов в трех контрольных образцах, полученных с одной пробы воды, а именно:

$X$  – в пробе воды, которые анализируются;

$X'$  – в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз ( $r$  должно представлять не меньше, чем 1.5);

$X''$  – в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз с введенной добавкой  $q$ , что должны составлять 50 – 150 % от массовой концентрации металлов в пробе воды, разбавленной в  $r$  раз.

Решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при условии:

$$\sqrt{(X'' - X' - q)^2 + (r \cdot X' - X)^2} \leq 0.01 \cdot K \cdot X, \quad (\text{A.54})$$

где  $K$  – норматив оперативного контроля погрешности, который исчисляется по формуле:

$$K = \Theta + 3.31\sigma_{36}. \quad (\text{A.55})$$

Если массовая концентрация металлов в пробе, которая анализируется, не позволяет выполнить разведение или внесение добавки, как это требуется выше, по причине получения контрольного образца, который не отвечает установленному диапазону измерений, контроль погрешности измерений проводят по результатам измерения массовой концентрации металлов в двух соответствующих контрольных образцах.

Если контроль погрешности измерений проводят лишь за добавками, решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при условии:

$$|X'' - X' - q| \leq 0,01 \cdot K' \cdot X, \quad (\text{A.56})$$

где  $K'$  – норматив оперативного контроля погрешности, который исчисляется по формуле:

$$K' = \Theta + 2,77 \cdot \sigma_{\text{сб}}. \quad (\text{A.57})$$

Если контроль погрешности измерений проводят лишь за разведениями, решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при условии:

$$|rX' - X| \leq 0,01 \cdot K' \cdot X. \quad (\text{A.58})$$

3.4.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют не реже одного раза в квартал путем снятия полярограм в строгом соответствии с требованиями п. 8.4 МВИ свежеприготовленных градуировочных растворов на двух уровнях массовых концентраций металлов, которые отвечают нижней и верхней границам диапазона градуирования.

Отклонение полученных значений массовой концентрации металлов от приписанных значений не должно превышать значений  $\Theta_1$ .

В другом случае градуировочную характеристику устанавливают снова.

### 3.5 Представление и оформление результатов измерений.

3.5.1 Результаты измерений представляют именованным числом.

3.5.2 Вместе с результатом измерений указывают количество единичных измерений, усреднением которых полученный результат, и принятый уровень доверительной вероятности.

3.5.3 Характеристики погрешности выражают числом, которое содержит не более двух значащих цифр.

3.5.4 Числовое значение результата измерений должно заканчиваться цифрой того же разряда, который и значение абсолютной погрешности.

3.5.5 Результаты измерений оформляются протоколом.

## 4 Организация экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования по определению характеристик погрешности металлов должны осуществляться на лабораторной базе (название лаборатории и название организации), которая аккредитована на право выполнения измерений.

Требования к технике безопасности выполнения работ согласно п. 5 МВИ.

1 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований НАОП 1.3.10-1.06.77 “Общие правила безопасной работы в химических лабораториях” (утверждено 27.07.77 г. Минхимпромом СССР), НАОП 1.1.10 - 1.01.85 “Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок» (утверждено 10.09.85 Минэнерго СССР и ЦК отраслевого профсоюза), инструкций по охране работы и инструкций относительно мер пожарной безопасности для специалистов измерительной лаборатории, которые используют эту МВИ, а также требований эксплуатационной документации на средства измерительной техники и вспомогательные устройства.

2 Содержимое вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должен превышать ПДК, установленные согласно ГОСТ 12.1.005.

3 Лабораторное помещение должно быть оборудовано припливно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха 5

4 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований безопасности инструкции по охране работы для специалистов измерительной лаборатории, которая утверждена в установленном порядке и содержит в себе разделы пожарной безопасности, электробезопасности и безопасности при работе с химическими и токсичными веществами, в том числе с ртутью, легковоспламеняющимися жидкостями, концентрированными кислотами и сжатыми газами.

Требования к квалификации исполнителей экспериментальных исследований согласно п. 6 МВИ. К выполнению измерений и обработки их результатов допускаются операторы которые отвечают требованиям (студенты, которые имеют неполное высшее химическое образование, ознакомленные с методом анализа и успешно сдали «допуск» преподавателю)

## **Литература к Приложению 2**

1. ГОСТ 8.010–99 ГСИ. Методики выполнения измерения.
2. ГОСТ 27384–87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
3. МИ 1317–86 Методические указания. ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров
4. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики.– М.: Наука., 1983. – 416 с.
5. ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения