***Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора РФ***
***(регистрационный код ФР.1.31.2004.01075)***

***МУ 08-47/145***
*(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)*

# *ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (МЫШЬЯКА, РТУТИ, СЕЛЕНА, КАДМИЯ, СВИНЦА И СУРЬМЫ)*

**Томск**

gost.e-ecolog.ru

**ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**
**ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"**
**АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ**
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

# СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

## № 08-47/145

(взамен № 08-47/083)

Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/145 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

***ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ.***
***ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ***
***(МЫШЬЯКА, РТУТИ, СЕЛЕНА, КАДМИЯ, СВИНЦА И СУРЬМЫ)***

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

| Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых концентраций, мг/кг | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{\circ}{\delta}\right)$, % | Показатель правильности (границы, в котором находится систематическая погрешность методики), $\delta_C$, % | Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta$, % |
|---|---|---|---|---|
| **Мышьяк** от 1,0 до 50 включ. | 10 | 15 | 30 | 45 |
| **Ртуть** от 0,3 до 150 включ. | | | 30 | 45 |
| **Селен** от 0,6 до 200 включ. | | | 27 | 42 |
| **Кадмий** от 0,3 до 30 включ. | | | 18 | 36 |
| **Свинец** от 0,2 до 250 включ. | | | 18 | 36 |
| **Сурьма** от 0,3 до 30 включ. | | | 27 | 42 |

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

| Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r* | Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R* |
|---|---|---|
| **Мышьяк** от 1,0 до 50 включ. | $0,28 \cdot \overline{X}$ | $0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$ |
| **Ртуть** от 0,3 до 150 включ. | | |
| **Селен** от 0,6 до 200 включ. | | |
| **Кадмий** от 0,3 до 30 включ. | | |
| **Свинец** от 0,2 до 250 включ. | | |
| **Сурьма** от 0,3 до 30 включ. | | |

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

**3 Дата выдачи свидетельства 19 января 2004 г**

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"19" января 2004 г.

**«СОГЛАСОВАНО»**
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

"___" _____ 2004 г.

**«СОГЛАСОВАНО»**
Руководитель органа ГМС,
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева

"16" 02 2004 г.

**«УТВЕРЖДАЮ»**
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А. Власов

"25" _____ 2004 г.

**«УТВЕРЖДАЮ»**
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

"19" января 2004 г.

**ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"**

**АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ**

(аттестат об аккредитации № РОСС RU.01.00143-03 от 24.12.01)

**"УТВЕРЖДАЮ"**
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

_____ 2004 г.

**"УТВЕРЖДАЮ"**
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 19 " января 2004 г.

***МУ 08-47/145***

*(по реестру аккредитованной метрологической службы)*

# *ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ.*

## *ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (МЫШЬЯКА, РТУТИ, СЕЛЕНА, КАДМИЯ, СВИНЦА И СУРЬМЫ)*

*взамен* ***МУ 08-47/083***

***МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ДЕТСКИХ ИГРУШЕК НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (МЫШЬЯКА, РТУТИ, СЕЛЕНА, КАДМИЯ, СВИНЦА И СУРЬМЫ) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ***

**"СОГЛАСОВАНО"**
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
"19" января 2004 г.

Томск

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/145) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций токсичных элементов (мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы) при анализе проб детских игрушек (образцов для испытания).

Методика выполнения измерений устанавливает порядок определения массовых концентраций ***мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы*** в пробах солянокислых вытяжек из игрушек в диапазонах концентрации определяемых элементов, указанных в таблице 1 (в пересчете на единицу массы пробы игрушки) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Подготовка проб детских игрушек проводится в соответствии с ГОСТ 25779-90 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля».

Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается взятие меньшей аликвоты пробы для внесения в ячейку при проведении ИВ-измерений при анализе проб игрушек.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1089-82 Реактивы. Сурьма. Технические условия

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

ГОСТ 1973-77 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия

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

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4456-75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520-78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 4526-75 Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9736-91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10652-73 Соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11081-75 Реактивы. Кислота селенистая. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магния нитрат. Технические условия

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцевокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 25779-90 Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля

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

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

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

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

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

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

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

## *3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ*

3.1 Сущность методики состоит в измерении массовых концентраций мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии в растворе фонового электролита после внесения в него аликвоты подготовленной пробы детской игрушки.

Общая процедура проведения анализа проб игрушек представлена на рисунке 1.

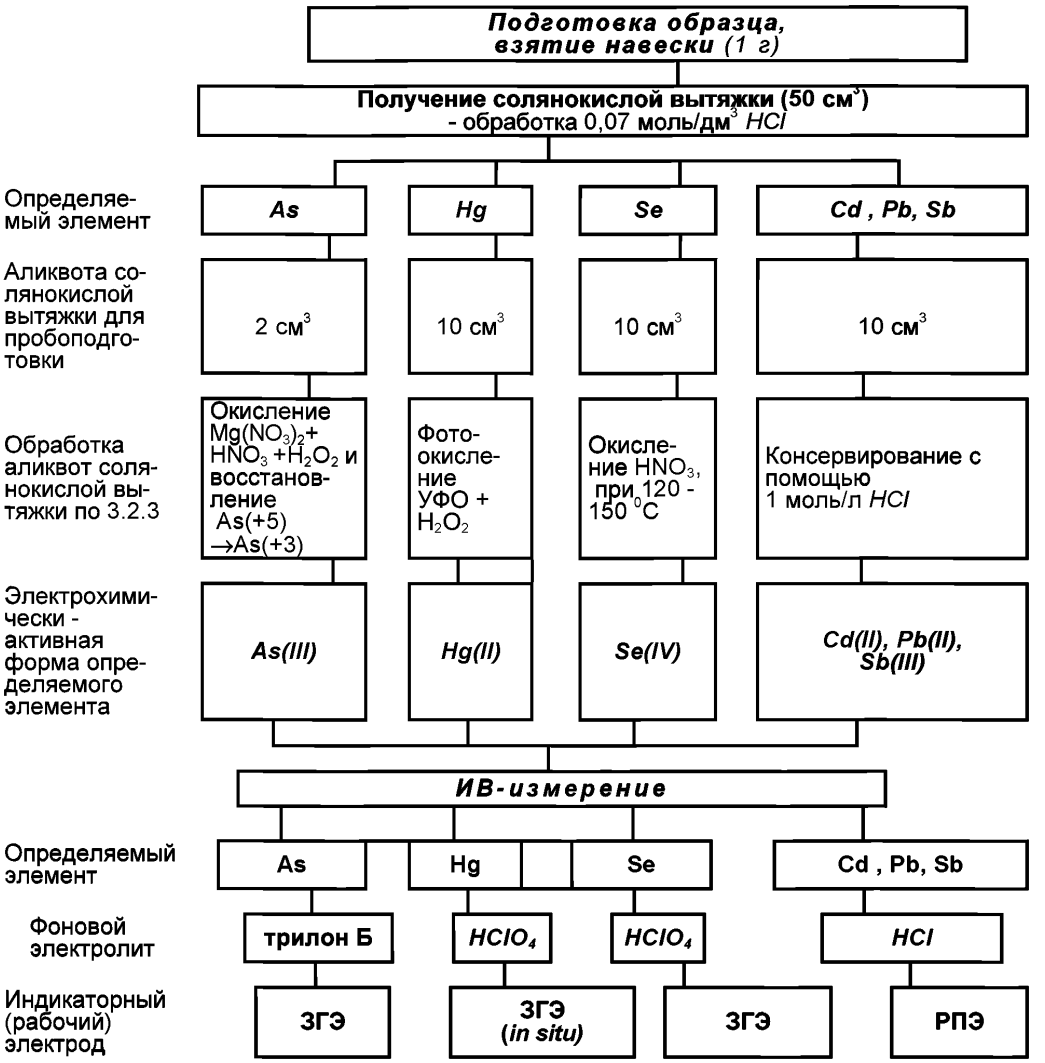



*Рисунок 1. Анализ проб игрушек методом ИВ*

***Примечание***: Обозначение индикаторных электродам по 7.1.2 настоящего документа.

### *3.2 Пробоподготовка состоит из следующих этапов*

3.2.1 Подготовка образца для испытания из покрытия или основы материала игрушки для обработки водным раствором соляной кислоты (раздел 3.82.2 ГОСТ 25779) путем соскабливания, нарезания, обезжиривания и т.д. и взятие навески (1 г).

3.2.2 Обработка водным раствором соляной кислоты концентрации 0.07 моль/дм$^3$ подготовленного материала (раздел 3.82.2.1 ГОСТ 25779), т.е. получение вытяжки в соотношении массы пробы и раствора соляной кислоты, равном 1: 50.

3.2.3 Обработка аликвоты солянокислой вытяжки из анализируемой пробы с целью устранения мешающего влияния матрицы и переведения определяемого элемента в электрохимически активную форму для ИВ-измерений (рисунок 1).

Для определения мышьяка из солянокислой вытяжки берут аликвоту (по 2,0 $см^3$ для каждой пробы), затем проводят химическое окисление мешающих определению органических веществ и переводят все формы мышьяка в форму мышьяка (5+). Далее восстанавливают мышьяк (5+) до мышьяка (3+) сернокислым гидразином.

Для определения ртути аликвоту солянокислой вытяжки объемом 5,0 - 10,0 $см^3$ необходимо облучить с помощью УФ источника (длина волны 185 нм и более) с добавлением пероксида водорода в течение 30 - 60 мин при перемешивании раствора. При этом разрушаются мешающие органические вещества и все формы ртути переходят в ионы ртути (2+).

Для определения селена к аликвоте солянокислой вытяжки объемом 10,0 $см^3$ добавляют азотную кислоту (консервация), берут 1,0 - 3,0 $см^3$ упаривают для перевода гидроселенидов и селен-органических соединений в форму селен (4+).

Для определения сурьмы, свинца и кадмия к аликвоте солянокислой вытяжки добавляют раствор соляной кислоты до концентрации 1,0 моль/$дм^3$ во избежание гидролиза сурьмы (3+).

3.3 Подготовленные аликвоты помещают в соответствующий раствор фонового электролита и с помощью соответствующих индикаторных электродов (рисунок 1) измеряют методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) аналитические сигналы мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы при оптимальных условиях (см. таблицу в разделе 9.1.1)

3.4 Метод ИВ измерений основан на способности элементов, осажденных на индикаторном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента зависит прямо пропорционально от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения на индикаторном электроде проходит при заданном отрицательном потенциале и в течение заданного времени электролиза.

Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрацию аналитических сигналов на вольтамперограмме проводят при линейно меняющемся потенциале при заданной чувствительности прибора.

3.5 Массовые концентрации элементов в пробе определяют по методу добавок аттестованных смесей (АС) элементов.

3.6 При отсутствии аналитического сигнала определяемого элемента в подготовленной пробе в раствор вносят добавку, соответствующую 0,1 ПДК элемента в пробе игрушки.

***Примечание***: Согласно СанПиН 2.4.7.007-93, максимальное количество (мг) мигрирующего элемента в 1 кг материала для элементов составляет - ПДК (мг/кг):
мышьяк - 25; ртуть - 60; селен - 500; кадмий - 75; свинец - 90; сурьма -60.

Расчет объема добавки аттестованной смеси (АС) элемента

$$V_д = \frac{0,1 ПДК \cdot m \cdot V_{ал}}{V_{выт} \cdot C_д},$$

где $V_д$ - объем добавки АС элемента, $см^3$;
$m$ - масса навески, г;
$V_{ал}$ - объем аликвоты, $см^3$;
$V_{вытяж.}$ - объем солянокислой вытяжки пробы, $см^3$;
$C_д$ - концентрация АС элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/$дм^3$.

3.7 Общая схема анализ объектов методом ИВ приведена на рисунке 2.

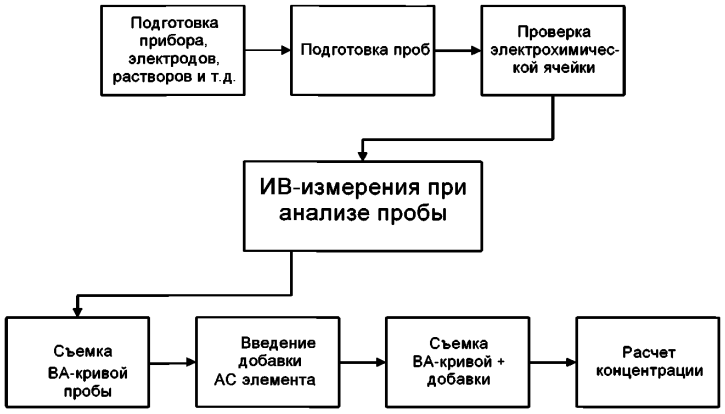



*Рисунок 2. Общая схема анализа методом ИВ*

***3.8 Рекомендуемый порядок и приблизительное время при анализе игрушек на содержание мигрирующих элементов*** *(при работе одного сотрудника на одном приборе)*

3.8.1 Готовят солянокислую вытяжку по разделу 10 настоящей методики (две параллельные пробы в двух отдельных колбах) - 1 ч.

3.8.2 За это время подготавливают к работе прибор и проверяют ртутно-пленочный электрод по 9.3.2 и 10.4.2.1 - 10.4.2.9 настоящей методики для определения кадмия, свинца и сурьмы.

3.8.3 Через 1 ч из каждой подготовленной пробы солянокислой вытяжки берут соответствующие аликвоты (рисунок 1) для дальнейшей пробоподготовки определяемых элементов.

Для определения ***ртути*** в два или три прозрачных кварцевых стаканчика (по 7.2.4) вносят по 10,0 $см^3$ аликвоты пробы для УФ-облучения по 10.2.

Для определения ***мышьяка*** в два или три кварцевые стаканчика (по 7.2.3) вносят по 2,0 $см^3$ аликвоты пробы для дальнейшей термической обработки по 10.1.1

Для определения ***селена*** в два или три кварцевые стаканчика (по 7.2.4) вносят 1,0 - 3,0 $см^3$ предварительно подкисленные азотной кислотой пробы по 10.3.1 для выпаривания.

3.8.4 Для определения ***кадмия, свинца и сурьмы*** проводят консервацию аликвот по 10.4.1 и сразу приступают к измерениям по 10.4.3.

3.8.5 Через 1 ч УФ-облучения проб приступают к ИВ-измерениям для оценки содержания ртути. Для этого заменяют ртутно-пленочные электроды на золото-графитовые электроды *(in situ)* по 9.3.1.4. Проверяют чистоту ячейки по 10.2.2. Если фон чистый, проводят анализ подготовленных по 10.2.1 проб, выполняя операции по 10.2.3.

3.8.6 Затем готовят к работе золото-графитовые электроды для определения селена (по 9.3.1.2) и проводят измерения концентрации селена в подготовленной по 10.3.1 пробе, выполняя операции по 10.3.2.

3.8.7 Готовят к работе золото-графитовые электроды для определения мышьяка (9.3.1.2), проверяют их по 10.1.2.1 - 10.1.2.10 и проводят измерение содержания мышьяка по 10.1.4.

Порядок выполнения анализа может быть изменен в зависимости от количества имеющихся приборов и числа сотрудников, выполняющих анализ и т.д.

## 4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы в пробах солянокислых вытяжек из игрушек в пересчете на единицу массы анализируемой пробы игрушки методом ИВ обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

| Наименование определяемого элемента и диапазон измеряемых концентраций, мг/кг | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, % | Показатель правильности (границы, в котором находится систематическая погрешность методики), $\delta_C$, % | Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta$, % |
|---|---|---|---|---|
| **Мышьяк** от 1,0 до 50 включ. | 10 | 15 | 30 | 45 |
| **Ртуть** от 0,3 до 150 включ. | | | 30 | 45 |
| **Селен** от 0,6 до 200 включ. | | | 27 | 42 |
| **Кадмий** от 0,3 до 30 включ. | | | 18 | 36 |
| **Свинец** от 0,2 до 250 включ. | | | 18 | 36 |
| **Сурьма** от 0,3 до 30 включ. | | | 27 | 42 |

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

## 5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

### *5.1 Условия безопасного проведения работ*

5.1.1 При выполнении анализов соблюдают правила техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами и электротехническими устройствами напряжением до 1000 В.

5.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.1.3 Аналитические лаборатории должны быть оснащены вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

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

5.1.6 При работе с источниками ультрафиолетового излучения используют вытяжной шкаф и защитные очки. Работают в соответствии с требованиями по ГОСТ 27570.32.

5.1.7 Металлическую ртуть (не более 1 $см^3$) хранят под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

5.1.8 Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа).

5.1.9 Отработанные растворы, содержащие соединения мышьяка, селена, ртути, свинца, кадмия и сурьмы, сливают в специальные сборники для дальнейшей дезактива-

ции.

***5.2 Требования к квалификации исполнителя***

К выполнению измерений и обработке результатов по данной методике допускают лица, владеющие техникой ИВ метода анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

## *6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ*

Отбор и хранение проб - образцов для испытания - проводят по ГОСТ 25779 раздел 3.82.2 для каждого вида материала игрушек. Пробы солянокислой вытяжки из образцов для испытания игрушек на содержание кадмия, свинца, сурьмы, мышьяка, селена, ртути получают в соответствии с ГОСТ 25779 по разделу 3.82.2. Хранение проб проводят в соответствии с 10.4.1.3 настоящей методики.

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

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

***7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование***

7.1.1 Полярограф (ПУ или другой) [1] в комплекте с двухкоординатным самописцем [2] и цифровым вольтметром [3];

или комплекс СТА аналитический вольтамперометрический [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (использование по приложениям Б, В, Г и Д *(программное обеспечение DOS) или по Инструкции №1 (программное обеспечение Windows)*.

Допускается использование другого оборудования и приборов, позволяющих воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 Электрохимическая ячейка, входящая в комплекс вольтамперометрический СТА в состав которой входят:

- электроды:
  - * индикаторные электроды -
    1) РПЭ - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 20 мкм и рабочей поверхностью 0,03 - 0,2 $см^2$ ;
    2) ЗГЭ - золото-графитовый на основе графитового;
    3) ЗГЭ графитовый (in situ) .
  - * электрод сравнения - хлорсеребряный (х.с.э.) в одномолярном растворе хлористого калия с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 - 25 $см^3$;
- трубочки для перемешивания раствора инертным газом.

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

7.1.4 Весы лабораторные аналитические с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 мкл или 2,0 мкл.

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

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

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

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

7.1.9 Дуговая ртутная трубчатая лампа высокого давления типа ДРТ-230 и др. или низкого давления типа ДРБ -20 (U-образная с баллоном из кварцевого стекла марки КУ-1,

КУ-2, КУВИ, Suprasil ).

7.1.10 Фотоминерализатор ФМ-20-2 с использованием ртутной лампы низкого давления (изготовитель АОЗТ "Электрум", г.Томск)

7.1.11 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [5].

7.1.12 Термостат или баня водяная терморегулируемая.

7.1.13 Термометр стеклянный полного погружения с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С с пределом допустимой погрешности ± 1 °С [6].

7.1.14 Нож или ножницы титановые или из нержавеющей стали.

7.1.15 Щипцы тигельные [7].

7.1.16 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435 .

7.1.17 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная [8] по ТУ 2-037-150-86

7.1.18 Бумага масштабно-координатная.

***7.2 Посуда***

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 29225: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0; 500,0 $см^3$ и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Стаканчики из промышленного кварцевого стекла марки КИ, КВ.

7.2.4 Стаканчики из кварцевого стекла марки КУ-1, КУ-2, КУВИ и т.д. объемом 15 - 25 $см^3$ наружного диаметра 28 мм с толщиной стенок 1,0 - 1,2 мм.

7.2.5 Колба Кн-2-250-34ТХС; Кн-2-250-50ТХС; Кн-1-250-29/32ТХС по ГОСТ 25336.

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

7.2.7 Сборник для слива.

***7.3 Реактивы и материалы***

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца, меди, золота с погрешностью не более 1,0 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $г/дм^3$.

Например,

ГСО 7264-96 - раствор мышьяка (+3) с концентрацией 100,0 $мг/дм^3$;

ГСО 7263-96 - раствор ртути с концентрацией 1000 $мг/дм^3$;

ГСО 7340-96 -раствор селена (+4) с концентрацией 1000 $мг/дм^3$;

ГСО 7472-98 - раствор кадмия с концентрацией 1000 $мг/дм^3$;

ГСО 7252-96 - раствор свинца с концентрацией 1000 $мг/дм^3$ ;

ГСО 6079-91 - раствор сурьмы (+3) с концентрацией 1000 $мг/дм^3$;

ГСО 3398-90П - раствор золота (+3) с концентрацией 100,0 $мг/дм^3$.

7.3.2 Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

7.3.3 Кислота селенистая по ГОСТ 11081.

7.3.4 Ртуть (2+) азотнокислая одно-водная по ГОСТ 4520.

7.3.5 Сурьма металлическая по ГОСТ 1089.

7.3.6 Кадмий сернокислый 8/3-водный по ГОСТ 4456.

7.3.7 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.8 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос.ч или по ГОСТ 4204 х.ч.

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

7.3.10 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461 х.ч.

7.3.11 Хлорная кислота [9].

7.3.12 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

7.3.13 Калий марганцево кислый по ГОСТ 20490 х.ч.

7.3.14 Натрия гидроокись (стандарт-титр) [10] или по ГОСТ 4228.

7.3.15 Трилон Б (соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная) по [11] или ГОСТ 10652 х.ч.

7.3.16 Магния оксид по ГОСТ 4526 ч.д.а или магния нитрат по ГОСТ 11088 ч.

7.3.17 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 ч или по ГОСТ 5841 ч.д.а.

7.3.18 Вода бидистиллированная по [12] или дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная в кварцевых аппаратах в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора $KMnO_4$ на 1 $дм^3$ воды).

7.3.19 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.20 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,03%.

7.3.21 Калий хлористый [13] .

7.3.22 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.23 Бумага индикаторная универсальная [14] или ПНД-50-975-84.

7.3.24 Фильтры беззольные любой марки [15].

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или Х.Ч. Реактивы по 7.3.2 - 7.3.7 применяются при отсутствии стандартных образцов.

## *8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ*

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- Температура окружающего воздуха $(25 \pm 10)^0$ С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

8.2 Конкретные условия регистрации аналитических сигналов определяемых элементов приведены в разделах 9,10 настоящей методики.

## *9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ*

Выполнение измерений с использованием аналитического вольтамперометрического комплекса СТА проводят по приложениям Б, В, Г, Д и Е .

### *9.1 Подготовка приборов к работе*

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрического анализатора типа СТА, самописца и цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1 Устанавливают следующий режим работы прибора:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм.

| Режим работы прибора | Элементы | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ***As*** | ***Hg*** | ***Se*** | ***Cd, Pb*** | ***Sb*** |
| - поляризующее напряжение для электронакопления, В | минус 1,00 | 0,00 | минус 0,50 | минус 1,20 | минус 0,70 |
| - потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В | минус 0,60 | 0,00 | 0,00 | минус 1,00 | минус 0,45 |
| - конечное напряжение развертки, В: | 0,60 | 0,85 | 1,20 | 0,05 | 0,05 |
| - потенциал очистки (растворения) электрода, В: | 0,60 | 0,90 | 1,20 | 0,05 | 0,05 |
| - время очистки, с: | 20 - 30 | 20 | 20 - 30 | 20 | 20 |
| - скорость линейного изменения потенциала, мВ/с: | 30 - 40 | 30 - 40 | 30 - 40 | 40 - 50 | 20 - 30 |
| - чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм): | $(1\text{-}10)\cdot10^{-8}$ (в зависимости от содержания элементов в анализируемой пробе) | | | | |
| - время электролиза, с | 60 - 300 | 300 - 600 | 60 - 300 (в зависимости от диапазона определяемых концентраций) | | |

***9.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды***

9.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором питьевой соды ($NaHCO_3$), затем азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Затем, в каждый стаканчик добавляют по 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 °С – 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчика, их прокаливают при температуре 500 °С – 600 °С в течении 10 – 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс» (при закрытой крышке). После проведения анализа кварцевые стаканчики промывают питьевой содой и прокаливают в муфеле при температуре 250 °С – 300 °С в течение 30 – 60 мин. Чистые кварцевые стаканчики хранят в закрытом контейнере (эксикаторе и т.д.).

9.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 10.1.2.1, 10.2.2.1, 10.3.2.1, 10.4.2.1. Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элементов в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $5\cdot10^{-9}$ А/мм (0,025 мкА, 25 нА) при максимальном времени накопления, используемом при измерении).

***9.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения***

9.3.1 Подготовка индикаторного золото-графитового электрода (ЗГЭ)

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод (ГЭ) изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм (представляется потребителю в готовом виде).

9.3.1.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на шкурке по 7.1.17 и на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (около 10,0 $см^3$) помещают в электролитическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают ток инертного газа и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при минус 1,0 В) и анодную (при 1,2 В) поляризацию электрода попеременно через 1 – 2 с в течение 60 – 300 с.

9.3.1.2 Золото-графитовый электрод с толстой пленкой используют для определения мышьяка и селена. Ополаскивают рабочую поверхность графитового электрода бидистиллированной водой и сразу наносят на поверхность электрода пленку золота путем электролиза раствора ионов золота. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют стаканчиком (бюксом) с раствором хлористого золота (около 10,0 $см^3$) концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят электронакопление золота при потенциале минус 0,5 В в течение 300 с (при перемешивании раствора). Промывают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна желтая пленка золота.

9.3.1.3 После проведения анализов ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода не шлифуют, а ополаскивают только бидистиллированной водой и электрохимически обезжиривают, проведя катодную и анодную поляризацию, как указано в 9.3.1.1.

9.3.1.4 Золото-графитовый электрод с тонкой пленкой золота, нанесенной в процессе измерения (*in situ*)

Отшлифованный на фильтре графитовый электрод по 9.3.1 обезжиривают по 9.3.1.1, ополаскивают бидистиллированной водой и используют при измерении сигнала ртути. Тонкая золотая пленка получается путем электролиза ионов золота из раствора вместе с определяемыми ионами ртути (см. 10.2).

9.3.2 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$ (поставляется потребителю в готовом виде). Для подготовки электрода к работе наносят на рабочую часть электрода (серебро) пленку ртути толщиной 10 – 20 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2 – 3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют стряхиванием в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой. Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

9.3.3 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения при первом заполнении заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие. Покрытие серебра осадком *AgCl* происходит в процессе работы электрохимической ячейки – при очистке рабочего электрода, проверки чистоты стаканов и т.д. Хранят электроды в растворе одномолярного хлорида калия.

***9.4 Приготовление растворов***

9.4.1 Основными растворами мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и ртути с аттестованным значением концентрации 100,0 $мг/дм^3$. При наличии ГСО с содержанием определяемых элементов 1000 $мг/дм^3$ основной раствор с содержанием 100,0 $мг/дм^3$ приготовить путем разбавления соответствующего ГСО по инструкции.

9.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием ионов по 10,0; 5,0; 1,0 $мг/дм^3$ готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в мерных колбах бидистиллированной водой, согласно таблице 2 для каждого элемента отдельно. При приготовлении растворов ***ртути*** раствор подкисляют концентрированной азотной кислотой (к отбираемому объему исходного раствора добавить 0,5 $см^3$ азотной кислоты и доводят объем до 25,0 $см^3$ бидистиллированной водой). АС растворов сурьмы (+3) под-

кисляют соляной кислотой (к отбираемому объему исходного раствора добавить 10,0 $см^3$ соляной кислоты и доводят объем до 25,0 $см^3$ бидистиллированной водой).

При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС)

| Элементы | Концентрация исходного раствора для приготовления АС, $мг/дм^3$ | Отбираемый объем, $см^3$ | Объем мерной посуды, $см^3$ | Концентрация приготовленного раствора АС, $мг/дм^3$ | Код полученного (АС) раствора элемента |
|---|---|---|---|---|---|
| As , Hg, Se, Pb, Cd, Sb | 100,00 | 2,50 | 25,00 | 10,00 | АС-1 |
| As, Hg, Se | 100,00 | 1,25 | 25,00 | 5,00 | АС-2 |
| Hg | 10,00 | 2,50 | 25,00 | 1,00 | АС-3 |

АС-1 (As, Hg, Pb, Cd, Sb) устойчивы в течение 60 дней;
АС-1 (Se) - в течение 20 дней
АС-2 (As, Hg) - в течение 14 дней,
АС-2 (Se) - в течение 10 дней
АС-3 (Hg) - в течение 7 дней.

9.4.3 При отсутствии ГСО растворов ионов определяемых элементов при проведении серийных анализов проб основные растворы определяемых элементов готовят из веществ, отвечающих требованиям, предъявляемым к исходному веществу (ГОСТ 4212). Приготовление растворов проводят согласно таблице 3.

Таблица 3 - Приготовление исходных растворов элементов из реактивов (при отсутствии ГСО)

| Ион элемента | Применяемые исходные вещества | Приготовление основного раствора | Содержание в 1 $дм^3$ иона, элемента, мг | Ссылка* |
|---|---|---|---|---|
| Мышьяк (3+) | $As_2O_3$ | 0,1320 г растворяют в 15,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрации 2 моль/$дм^3$, нейтрализуют раствором соляной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$ и доводят объем раствора до 1,0 $дм^3$ | 100,0±0,2 | [ 1 ] |
| Ртуть (2+) | $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ | 1,708 г растворяют в растворе азотной кислоты с массовой долей 2% (без окислов азота) и доводят объем этим же раствором кислоты до 1,0 $дм^3$ | 1000±5 | [ 1 ] |
| Селен (4+) | $H_2SeO_3$ | 1,6330 г растворяют в 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 0,2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора водой до 1,0 $дм^3$ | 1000±5 | [1 ] |
| Кадмий (2+) | $3\ CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$ | 2,2810 г растворяют в воде содержащей 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора водой до 1,0 $дм^3$ | 1000±3 | [ 1 ] |
| Свинец (2+) | $Pb(NO_3)_2$ высушивают до постоянной массы при 100 °С | 1,6000 г растворяют в воде содержащей 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора водой до 1,0 $дм^3$ | 1000±3 | [ 1 ] |

| Ион элемента | Применяемые исходные вещества | Приготовление основного раствора | Содержание в 1 $дм^3$ иона, элемента, мг | Ссылка* |
|---|---|---|---|---|
| Сурьма (3+) | *Sb* | 1,0000 г металлической сурьмы высокой чистоты растворяют при нагревании в 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты, охлаждают, и при перемешивании разбавляют водой до 1,0 $дм^3$ | 1000 | [ 2 ] |

*[1] - ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
[2] - Справочник химика-аналитика. М., Изд-во Металлургия, 1976

9.4.4 Основные растворы определяемых элементов концентрации 100,0 мг/$дм^3$ готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в мерных колбах растворителем, согласно таблице 4.

Таблица 4 - Приготовление основных растворов концентрации 100,0 мг/$дм^3$

| Элемент | Концентрация исходного раствора, мг/$дм^3$ | Отбираемый объем, $см^3$ | Объем мерной посуды, $см^3$ | Концентрация приготовленного раствора, мг/$дм^3$ | Растворитель для разбавления исходного раствора |
|---|---|---|---|---|---|
| Hg | 1000 | 5,0 | 50,0 | 100,0 | бидистиллированная вода + 2,0 $см^3$ перегнанной $HNO_3$ |
| Se | 1000 | 5,0 | 50,0 | 100,0 | бидистиллированная вода |
| Cd | 1000 | 5,0 | 50,0 | 100,0 | бидистиллированная вода + 0,05 $см^3$ конц. $H_2SO_4$ |
| Pb | 1000 | 5,0 | 50,0 | 100,0 | бидистиллированная вода + 0,05 $см^3$ перегнанной $HNO_3$ |
| Sb | 1000 | 2,50 | 25,0 | 100,0 | бидистиллированная вода + 10,0 $см^3$ конц. *HCl* |

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

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

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

Навеску (8,0 ± 0,1) г натрия гидроокиси помещают в колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной воды.

9.4.8 Соляная кислота концентрации 6,0 моль/$дм^3$

Соляную кислоту, получают из концентрированной соляной кислоты (х.ч.) перегонкой в кварцевом аппарате. Обычно получается соляная кислота концентрации 6,0 моль/$дм^3$. Концентрацию устанавливают титрованием стандартным раствором щелочи или натрия двууглекислого.

9.4.9 Фоновый электролит - раствор соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм$^3$

Пипеткой берут аликвоту 4,2 см$^3$ перегнанной соляной кислоты (6,0 моль/дм$^3$), переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см$^3$ доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.10 Рабочий раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/см$^3$

Рабочий раствор соляной кислоты готовят разбавлением перегнанной соляной кислоты: в колбу вместимостью 100,0 см$^3$ вносят 34,0 см$^3$ соляной кислоты концентрации 6,0 моль/дм$^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.4.11 Раствор хлорной кислоты (1:1)

В мерный цилиндр вместимостью 500,0 см$^3$ вносят 250,0 см$^3$ концентрированной хлорной кислоты и добавляют до метки бидистиллированной воды. Раствор хранят в колбе с притертой крышкой.

9.4.12 Рабочий раствор нитрата магния концентрации 0,2 моль/дм$^3$ готовят одним из следующих способов:

а) Навеску (5,1 ± 0,1) г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в колбе вместимостью 100,0 см$^3$ бидистиллированной водой с добавлением 1 - 2 капель концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой;

б) Навеску (0,80 ± 0,01) г *MgO* помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см$^3$, добавляют 5,0 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и, после растворения, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.13 Рабочий раствор трилона Б концентрацией 0,1 моль/дм$^3$ готовят одним из следующих способов:

а) Переносят содержимое фиксанала 0,1 моль-эквивалент (массой 18,6 г) в мерную колбу вместимостью 500,0 см$^3$, добавляют 250 – 300 см$^3$ теплой бидистиллированной воды, после растворения охлаждают и доводят до метки бидистиллированной водой;

б) Навеску (9,30 ± 0,01) г трилона Б помещают в колбу вместимостью 250,0 см$^3$, растворяют в теплой бидистиллированной воде, охлаждают и доводят объем колбы до метки бидистиллированной водой.

9.4.14 Раствор хлорида калия концентрации 1 моль/дм$^3$

Навеску (7,46 ± 0,01)г *KCl* помещают в колбу объемом 100,0 см$^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.15 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм$^3$.

## *10 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ИГРУШЕК*

***Подготовка проб*** - солянокислых вытяжек из материала игрушек для определения мышьяка, ртути, селена, кадмия, свинца и сурьмы проводят по разделу 3.82.2 ГОСТ 25779. Для этого в чистую склянку из темного стекла помещают навеску 1,0 г, взятой с точностью до 0,001 г, образца для испытания, заливают раствором соляной кислоты концентрации 0.07 моль/дм$^3$ в соотношении 1:50 (например, на 1 г пробы добавить 50,0 см$^3$ кислоты) и выдерживают в термостате при температуре (37 ± 2) °С при периодическом встряхивании в течение часа. Затем пробу отфильтровывают для отделения взвешенных частиц.

***10.1 Проведение анализа на содержание мышьяка***

10.1.1 Подготовка проб

Аликвоту солянокислой вытяжки из материала игрушек объемом 2,0 $см^3$ помещают в кварцевый стаканы, добавляют 1,0 - 2,0 $см^3$ нитрата магния, концентрации 0,2 $мг/дм^3$, 2,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты, нагревают на плитке или в печи (по 7.1.7 или 7.1.8) до температуры 80 °С и выдерживают при этой температуре 20 мин. Затем добавляют 0,5 $см^3$ пероксида водорода 30 %-ного и упаривают при температуре 130 °С – 135 °С до сухого остатка. Стаканчики с остатком пробы нагревают в муфельной печи или комплексе пробоподготовки (по 7.1.8) до 480 °С – 500 °С и прокаливают в течение 5 мин до получения белого осадка. К слегка охлажденному осадку добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды (для смачивания осадка), 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты (омывая стенки стаканов) и несколько кристалликов сернокислого гидразина (0,005 г). Смесь осторожно нагревают до удаления воды, затем проводят "отдымление" в печке при температуре 300 °С до полного удаления паров серной кислоты и разложения избытка гидразина. В заключении стаканчики с пробами нагревают до 350 °С в течение 1 – 2 мин. К сухому белому остатку пробы добавляют 2,0 - 3,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 $моль/дм^3$, омывая стенки стаканов до растворения осадка. Затем добавляют 4,0 - 5,0 $см^3$ бидистиллированной воды (при этом значение pH раствора должно быть 3,5 - 4,5).

***10.1.2 Выполнение измерений и регистрация аналитического сигнала мышьяка***

Оптимальными условиями для получения аналитического сигнала мышьяка методом ИВ являются: золото-графитовый электрод, фоновой электролит - трилон Б концентрации 0,02 - 0,1 $моль/дм^3$ и параметры электролиза, указанные в таблице раздела 9.1.1.

При проведении анализов проб солянокислых вытяжек игрушек на определение массовой концентрации мышьяка методом ИВ выполняют следующие операции ***(на примере серийных полярографов ПУ-1****, РА-2 и др.)*:

***Выполнение измерений на анализаторе СТА изложено в приложении Б (с программным обеспечением DOS) или по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

10.1.2.1 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электрода на чистоту

10.1.2.2 В приготовленный по 9.2 кварцевый стаканчик вместимостью 15 - 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 1,0 - 2,0 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 $моль/дм^3$ (pH 4,5), добавляют бидистиллированной воды до 5,0 - 10,0 $см^3$. Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку. Фоновым электролитом является получившийся раствор трилона Б концентрации 0,02 - 0,1 $моль/дм^3$.

10.1.2.3 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

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

10.1.2.5 Для оценки положения остаточного тока на вольтамперной кривой отключают газ и снимают вольтамперограмму без электронакопления в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до 0,60 В.

10.1.2.6 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита при потенциале минус 1,0 В в течение 300 с при перемешивании раствора инертным газом, вибрирующим или вращающимся электродом, или магнитной мешалкой.

10.1.2.7 По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до 0,60 В.

10.1.2.8 Останавливают потенциал при 0,60 В проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

10.1.2.9 Операции по 10.1.2.6 -10.1.2.8 повторяют два - три раза.

10.1.2.10 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков-аналитических сигналов мышьяка в области потенциалов от 0,05 В до 0,10 В высо-

той более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают по 9.2. При большом наклоне остаточного тока на вольтамперограмме заменяют индикаторный электрод или снова наращивают на нем золотую пленку. При отсутствии на вольтамперограмме пиков аналитических сигналов мышьяка, стаканчики и используемые растворы считаются чистыми.

***10.1.3 Проверка работы ЗГЭ по контрольным пробам мышьяка***

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

10.1.3.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10,0 $см^3$ вносят дозатором 0,02 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию мышьяка, равную 0,02 $мг/дм^3$ и он является контрольной пробой мышьяка.

Стаканчик с контрольной пробой мышьяка помещают в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 10.1.2.5 - 10.1.2.9, сократив время электронакопления до 120 – 180 с.

10.1.3.2 Измеряют высоту аналитического сигнала анодного пика мышьяка от остаточного тока до вершины пика (потенциал пика от 0,05 В до 0,10 В) с помощью линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений ($I_1$) .

10.1.3.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке, вносят повторно такую же добавку аттестованного раствора мышьяка. Проводят измерение по 10.1.2.6 - 10.1.2.9 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала мышьяка с добавкой АС ($I_2$) .

10.1.3.4 Рассчитывают концентрацию ($X_к$) мышьяка в контрольном образце:

$$X_к = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр}},$$

полагая : $C_д$= 10,0 $мг/дм^3$, $V_д$=0,02 $см^3$, $V_{пробы}$= 10,0 $см^3$.

10.1.3.5 Если полученное значение концентрации мышьяка не отличается от контрольного значения, равного 0,02 $мг/дм^3$ более, чем на 15 %, то условия работы соответствуют нормальным и приступают к анализу пробы.

10.1.3.6 Если полученное значение концентрации мышьяка отличается от контрольного (0,02 $мг/дм^3$) более, чем на 15 %, то операции по 10.1.3.1 - 10.1.3.4 повторяют с другим стаканчиком, с другим фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то обновляют золотую пленку на ЗГЭ по 9.3.1.1 - 9.3.1.2 и повторяют операции по 10.1.3.1 - 10.1.3.4.

***10.1.4 Проведение измерений при определении содержания мышьяка в анализируемой пробе***

10.1.4.1 Стаканчик с подготовленной по 10.1.1 пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.4.2 Повторяют последовательность операций по 10.1.2.3 - 10.1.2.8, где вместо фонового электролита берут исследуемую пробу.

10.1.4.3 Если высота аналитического сигнала мышьяка в области потенциалов от 0,05 В до 0,10 В будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электронакопления.

10.1.4.4 Операции по 10.1.2.5 -10.1.2.8 повторяют три раза в выбранных по 10.1.4.3 условиях.

10.1.4.5 Измеряют линейкой высоты пиков - величины аналитических сигналов - мышьяка от вершины пика до остаточного тока, как показано на рисунке 3.

10.1.4.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси мышьяка в таком объеме, чтобы высота пика

мышьяка на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Если сигнал мышьяка отсутствует, то вносят добавку АС мышьяка, в соответствии с 3.6 настоящего документа.

Например, для мышьяка:

$$V_д = \frac{0,1ПДК \cdot m \cdot V_{ал}}{V_{вытяж} \cdot C_д} = \frac{0,1 \cdot 25 \cdot 1 \cdot 2}{50 \cdot 5} = 0,02\ см^3$$

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы.

10.1.4.7 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС мышьяка по 10.1.2.5 - 10.1.2.8 три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

10.1.4.8 Измеряют высоты пиков мышьяка в пробе с добавкой АС.

10.1.4.9 Если в пробе содержится большое количество железа и меди, то пики мышьяка искажаются. В этом случае берут меньшую аликвоту подготовленной резервной анализируемой пробы. И проводят снова измерение сигнала мышьяка по 10.1.4. При вычислении концентрации мышьяка в этом случае учитывают коэффициент разбавления.

10.1.4.10 Выливают содержимое стаканчика.

10.1.4.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.1.4.12 Операции по 10.1.4.1 - 10.1.4.8 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и холостой пробы в одинаковых условиях. Обычно в реактивах мышьяк отсутствует, поэтому холостую пробу анализируют при смене реактивов.

10.1.4.13 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрации вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 5.

Таблица 5 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

| Анализируемая проба (характе-ристика, номер, дата...) | Условия измерений (чувствительность; время электронакопления; объем аликвоты) | Определяемый элемент | Высота пика элемента в пробе, мм, или ток, А | Добавка АС (Vд, $см^3$, Сдоб., $мг/дм^3$) | Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| | | | | | |

### *10.2 Проведение анализа на содержание ртути*

10.2.1 Подготовка проб

Аликвоту подготовленной солянокислой вытяжки объемом 10,0 $см^3$ с помощью мерной пипетки помещают в кварцевый стаканчик, добавляют 0,10 - 0,20 $см^3$ концентрированного пероксида водорода и 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Помещают стаканчик с пробой в установку для УФ облучения. УФ облучение проводят при перемешивании раствора в течение 30 – 60 мин для минерализации органических соединений ртути и мешающих анализу органических веществ. При облучении может происходить нагрев раствора до температуры не выше 60 °С. Во избежание улетучивания соединений ртути стаканчик накрывают стеклянной крышкой конусообразной формы. После УФ облучения пробу охлаждают до комнатной температуры.

***Выполнение измерений на анализаторе СТА изложено в приложении В (с программным обеспечением DOS) или по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

10.2.2 Выполнение измерений на примере серийных полярографов ПУ-1

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 9.1.

При проведении анализов проб солянокислых вытяжек из игрушек для определения массовой концентрации ртути методом ИВ выполняют следующие операции:

***Проверка электрохимической ячейки электродов, стаканчиков и раствора фонового электролита на чистоту***

10.2.2.1 В прокаленный в муфельной печи кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 25 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,1 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота (100,0 $мг/дм^3$). Стаканчик с полученным фоновым электролитом помещают в электрохимическую ячейку (или датчик).

10.2.2.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод по 9.3.1.4.) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.2.2.3 Устанавливают чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов от 0,0 В до 0,90 В без электрохимического накопления.

10.2.2.4 Если наклон вольтамперной кривой более 45 градусов, индикаторный электрод зачищают на фильтре или заменяют. При нарушении плавного вида вольтамперной кривой заменяют раствор фонового электролита.

10.2.2.5 Если вольтамперограмма представляет собой плавную кривую, электрод считают готовым к выполнению анализа.

10.2.2.6 Включают газ или магнитную мешалку и проводят процесс электролиза при потенциале 0,0 В в течение 3 – 5 мин при перемешивании раствора.

10.2.2.7 По окончании электролиза отключают газ или мешалку и через 5 – 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0,0 В до 0,90 В. Потенциал максимума анодного тока ртути равен (0,55 ± 0,05) В.

10.2.2.8 Останавливают потенциал при 0,90 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 с.

10.2.2.9 Операции по 10.2.2.6 - 10.2.2.8 повторяют два - три раза.

10.2.2.10 При наличии на вольтамперограмме сигнала ртути менее 5 мм стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 10.2.2.6 -10.2.2.9.

10.2.2.11 Отключают электроды от прибора, вынимают стаканчик с раствором из ячейки или датчика и выливают содержимое стаканчика в сборник растворов золота и ртути.

***10.2.3 Проведение измерений при определении массовой концентрации ртути в анализируемой пробе***

10.2.3.1 В стаканчик с анализируемой пробой, подготовленной к проведению измерений по 10.2.1, вносят 0,1 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (100,0 $мг/дм^3$).

10.2.3.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электрохимический датчик, опускают электроды и повторяют последовательно операции по 10.2.2.6 - 10.2.2.9.

10.2.3.3 Проводят измерения по 10.2.2.6 -10.2.2.8 повторяют три раза.

10.2.3.4 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента от вершины до остаточного тока.

10.2.3.5 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента в таком объеме, чтобы высота анодного пика элемента на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Если сигнал ртути отсутствует, вносят добавку АС ртути, которая соответствует 0,1 ПДК ртути в игрушках (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

10.2.3.6 Повторяют электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС ртути еще два раза.

10.2.3.7 Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой АС ртути.

10.2.3.8 Выливают содержимое стаканчика в специальные емкости для сбора отработанных растворов.

10.2.3.9 Промывают стаканчик бидистиллированной водой и прокаливают при температуре 300 °С в термической печи в течение 10 – 15 мин.

10.2.3.10 Операции по 10.2.3.1 - 10.2.3.9 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб в одинаковых условиях.

10.2.3.11 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 5.

***10.3 Проведение анализа на содержание селена***

10.3.1 Подготовка проб

В чистый бюкс или колбу вместимостью 25 – 50 $см^3$ отбирают 10,0 $см^3$ солянокислой вытяжки из материала игрушек и добавляют 2,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты - для консервации пробы и окисления гидроселенид-иона до селена (4+). В кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 25 $см^3$ вносят аликвоту законсервированной пробы объемом 3,0 $см^3$ и выпаривают на плитке до влажного осадка при температуре 120 °С - 150 °С. При расчете концентрации селена по 11.2.1 объем аликвоты пробы для упаривания умножают на коэффициент разбавления (в данном примере 3 $см^3$ х 10/12 равно 2,5 $см^3$).

***10.3.2 Проведение измерений и регистрация аналитического сигнала селена***

Измерение аналитического сигнала селена методом ИВ проводят в следующих оптимальных условиях: индикаторный электрод - золото-графитовый, фоновой электролит - раствор хлорной кислоты (0,3 $см^3$ хлорной кислоты (1:1) на 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды), параметры электролиза, указанные выше в 9.1.

Золото-графитовый электрод готовят по 9.3.1

Проверку чистоты стаканчика, фона и работы электрода проводят так же, как при измерении сигнала мышьяка (см 10.1.2), используя условия измерения для селена и добавки АС селена.

***Выполнение измерений на вольтамперометрическом анализаторе СТА проводят по приложению Г (с программным обеспечением DOS) или по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

***Измерения при определении массовой концентрации селена в анализируемой пробе***

10.3.2.1 К осадку, подготовленному по 10.3.1, с помощью пипетки вносят 9,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 1,0 $см^3$ хлорной кислоты, разведенной (1:1). Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку или датчик и опускают, предварительно проверенный золото-графитовый и хлорсеребряный электроды.

10.3.2.2 Устанавливают следующие параметры измерений:

| | | |
|---|---|---|
| * | потенциал накопления | минус 0,5 В; |
| * | время накопления | 180 – 300 с; |
| * | скорость изменения развертки | 30 - 40 мВ/с; |
| * | чувствительность прибора | (1 - 10).$10^{-8}$А/мм. |

Проводят электронакопление селена и снимают вольтамперограмму от 0,0 В до 1,20 В. Потенциал анодного пика селена равен (1,00 ± 0,05) В.

10.3.2.3 При потенциале 1,2 В проводят дорастворение селена (4+) с поверхности электрода в течение 20 – 30 с при перемешивании.

10.3.2.4 Повторяют последовательность операций по 10.3.2.2 -10.3.2.3 три раза.

10.3.2.5 Если высота аналитического сигнала селена в области потенциалов от (1,00 ±0,05) В будет меньше 5 мм, то необходимо увеличить или чувствительность прибора, или время электронакопления.

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

10.3.2.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси селена в таком объеме, чтобы высота пика селена

на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы.

Если сигнал селена отсутствует, вносят добавку АС селена, которая соответствует 0,1 ПДК селена в игрушках (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

10.3.2.8 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС селена три раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

10.3.2.9 Измеряют высоты пиков селена в пробе с добавкой АС.

***Примечание.*** Если в пробе содержится большое количество галогенид-ионов, сульфид-ионов, то пики селена маскируются током растворения золота с электрода. В этом случае анодное накопление и растворение селена проводят на различных фонах: накопление на фоне подготовленной пробы, а анодное растворение на фоне хлорной кислоты (0,3 $см^3$ хлорной кислоты (1:1) на 10 $см^3$ бидистиллированной воды).

10.3.2.10 Выливают содержимое стаканчика.

10.3.2.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

10.3.2.12 Операции по 10.3.2.1 - 10.3.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10.3.2.13 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрации вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 5.

### *10.4 Проведение анализа на содержание кадмия, свинца и сурьмы*

#### *10.4.1 Подготовка проб*

10.4.1.1 Для определения массовых концентраций сурьмы, свинца и кадмия в пробах к аликвоте солянокислой вытяжки объемом 10,0 $см^3$ добавляют 2,0 $см^3$ перегнанной соляной кислоты во избежание гидролиза сурьмы (3+).

10.4.1.2 При расчете концентрации кадмия, свинца и сурьмы объем аликвоты умножают на коэффициент разбавления. Для данного примера этот коэффициент равен 10/12.

10.4.1.3 Раствор законсервированной пробы устойчив в течение двух дней. Хранят его в темном месте при температуре 5 °С.

10.4.1.4 Холостую пробу готовят, добавляя к 10,0 $см^3$ соляной кислоты концентрации 0,07 моль/$дм^3$ , 2,0 $см^3$ перегнанной соляной кислоты, как указано в 10.4.1.1.

#### *10.4.2 Выполнение измерений*

Для определения массовой концентрации кадмия, свинца и сурьмы методом ИВ выбирают следующие оптимальные условия: индикаторный электрод - ртутный пленочный, фоновой электролит для одновременного определения кадмия, свинца и сурьмы - соляная кислота концентрации 0,25 моль/$дм^3$, параметры электролиза - см 9.1.1.

***Выполнение измерений на вольтамперометрическом анализаторе СТА проводят по приложению Д для кадмия и свинца и по приложению Е для сурьмы (с программным обеспечением DOS) или по Инструкции №1 (с программным обеспечением Windows).***

10.4.2.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту (по кадмия и свинцу)

В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15,0 - 25,0 $см^3$ с помощью пипетки вносят 8,0 $см^3$ фонового электролита - 0,25 моль/$дм^3$ соляной кислоты. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку или датчик.

***Примечание:*** Допустимо внести 8,0 $см^3$ бидистиллированной воды и такой объем концентрированной соляной кислоты, чтобы создать концентрацию 0,25 моль/$дм^3$, используя соотношение: $C_1V_1=C_2V_2$.

10.4.2.2 Опускают в ячейку индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают электроды к прибору.

Через раствор пропускают инертный газ в течение 120 с.

10.4.2.3 Проводят электрохимическую очистку - индикаторного ртутно-пленочного электрода в диапазоне потенциалов от минус 1,2 В до 0,05 В в течение двух минут с периодичностью 1 – 2 с, заканчивая при потенциале 0,05 В.

10.4.2.4 Проводят процесс электролиза фонового раствора при потенциале минус 1,2 В в течение 120 с при перемешивании раствора для контроля за содержанием кадмия и свинца.

10.4.2.5 По окончании электролиза проводят регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,00 В до 0,05 В.

10.4.2.6 Останавливают потенциал при 0,05 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

10.4.2.7 Операции по 10.4.2.4 - 10.4.2.6 повторяют два раза.

***Проверка фонового электролита на содержание сурьмы***

10.4.2.8 Проводят электролиз при потенциале минус 0,7 В в течение 300 с и снимают вольтамперограмму в диапазоне потенциалов от минус 0,45 В до 0,05 В.

10.4.2.9 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемых элементов высотой менее 2 мм, стаканчик, фоновый раствор и электроды считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 10.4.2.4 - 10.4.2.7.

***10.4.3 Выполнение измерений при определении массовой концентрации кадмия, свинца, сурьмы в анализируемой пробе***

10.4.3.1 В стаканчик с чистым фоновым электролитом, подготовленным к проведению измерений по 10.4.2.1 - 10.4.2.9, мерной пипеткой вносят аликвоту анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 10.4.1, объемом 1,0 $см^3$.

10.4.3.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электрохимическую ячейку.

10.4.3.3 Проводят операций по 10.4.2.3 -10.4.2.9.

10.4.3.4 Если высоты анодных пиков элементов будут превышать 200 мм, то изменяют чувствительность прибора или уменьшают время накопления. Если высоты анодных пиков элементов будут меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электролиза.

10.4.3.5 Операции по 10.4.3.3 повторяют три раза (или более, до получения пиков близких по высоте).

10.4.3.6 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков кадмия при потенциале (минус 0,60 $\pm$ 0,05) В и свинца (минус 0,40 $\pm$ 0,05) В.

Если сигнал кадмия или свинца отсутствует, вносят добавку АС элементов, которая соответствует 0,1 ПДК кадмия и свинца (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

10.4.3.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки аттестованных смесей элементов в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков соответствующих элементов на вольтамперной кривой увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавки вносят в малом объеме (не более 0,2 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы.

10.4.3.8 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС кадмия и свинца два-три раза (т.е в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

10.4.3.9 Измеряют высоты анодных пиков элементов в пробе с добавкой АС элементов.

10.4.3.10 Проводят измерение содержания сурьмы в пробе. Для этого в тот же стаканчик внести еще 1,0 см$^3$ аликвоты пробы (всего 2,0 см$^3$) и выполняют операции по 10.4.2.8, 10.4.2.9 два раза. Параметры электролиза см. 9.1.1.

10.4.3.11 Вносят в раствор добавку АС сурьмы так чтобы сигнал сурьмы увеличился примерно в два раза, и повторяют операции по 10.4.3.10 два - три раза до получения пиков постоянной высоты.

10.4.3.12 Измеряют высоты анодных пиков сурьмы в диапазоне потенциалов от минус 0,15 В до минус 0,18 В.

Если сигнал сурьмы отсутствует, вносят добавку АС сурьмы, которая соответствует 0,1 ПДК сурьмы (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

10.4.3.13 Выливают раствор из стаканчика.

10.4.3.14 Проводят обработку стаканчика по 9.2.

10.4.3.15 Помещают в стаканчик новый фоновой электролит, проводят электрохимическую очистку электродов и проверяют чистоту фона по 10.4.2.1 -10.4.2.9. на содержание кадмия, свинца, сурьмы.

10.4.3.16 Операции по 10.4.3.1 -10.4.3.14 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб в одинаковых условиях.

## 11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При использовании анализаторов типа СТА и др. в комплекте с компьютером процедура обработки вольтамперограмм и вычисления результатов анализа предусмотрена программным обеспечением и проводится в автоматическом режиме без вмешательства оператора.

При использовании серийных полярографов обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, а также расчет концентрации каждого элемента в анализируемой пробе проводят следующим образом:

***11.1 Расчет величин максимальных анодных токов*** (аналитических сигналов)

11.1.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее из трех или двух значений аналитических сигналов, полученных при трехкратной регистрации вольтамперограммы пробы.

11.1.2 По средней высоте анодного пика для данного элемента вычисляют значение максимального анодного тока элемента по формуле:

$$I_i = h_i \cdot \alpha \,, \qquad (1)$$

где $I_i$ - величина максимального анодного тока данного элемента в данной пробе, А; $h_i$ - средняя высота пика элемента на вольтамперограмме, мм; $\alpha$ - чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм ($i$ =1).

Такой же расчет проводят и для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы с добавкой аттестованной смеси элемента ( $i$ =2 ).

11.1.3 Если регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками АС проводят без изменения чувствительности прибора и самописца, то операции по 11.1.2 можно не проводить, используя в дальнейших расчетах величины высот пиков вместо токов пиков.

***11.2 Расчет массовой концентрации элементов в пробе***

11.2.1 Вычисляют массовую концентрацию элементов в анализируемой пробе по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д \cdot V_{выт}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}} \,, \qquad (2)$$

где $X$ - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси (АС) элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм$^3$;

$V_Д$ - объем добавки АС элемента, см$^3$;

$I_1$ - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для анализируемой пробы, А;

$I_2$ - величина максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС, А;

$m$ - масса навески пробы игрушки, взятой для анализа, г (например 1,00 г);

$V_{выт.}$ - объем вытяжки, см$^3$ (например 50,0 см$^3$)

$V_{ал}$ - объем аликвоты, см$^3$ :
для ртути - 10,0 см$^3$
для мышьяка - 2,0 см$^3$;
для селена (с учетом разбавления) - 2,5 см$^3$;
для свинца и кадмия (с учетом разбавления) - 0,8 см$^3$;
для сурьмы (с учетом разбавления) - 1,7 см$^3$.

Таким образом получают результат анализа первой параллельной пробы - $X_1$.

11.2.2 Аналогичные вычисления проводят по 11.1.1 - 11.2.1 для второй параллельной анализируемой пробы. Получают соответственно значения $X_2$ .

11.2.3 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости $r$. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 6.

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

| Определяемый элемент и диапазон определяемых содержаний, мг/кг | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), $r$, мг/кг | Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), $r^*$, мг/кг |
|---|---|---|
| **Мышьяк** от 1,0 до 50 включ. | $0,28 \cdot \overline{X}$ | $0,36 \cdot \overline{X}$ |
| **Ртуть** от 0,3 до 150 включ. | | |
| **Селен** от 0,6 до 200 включ. | | |
| **Кадмий** от 0,3 до 30 включ. | | |
| **Свинец** от 0,2 до 250 включ. | | |
| **Сурьма** от 0,3 до 30 включ. | | |
| $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента | | |

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r \quad (3)$$

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

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

по формуле

$$r = 0,28 \cdot \overline{X} \quad . \quad (5)$$

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

11.2.4 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max}$ – $X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости $r^*$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости ($r^*$) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 6.

Если размах ($X_{max}$ – $X_{min}$) больше $r^*$, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

11.2.5 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

## *12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ*

12.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

12.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

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

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

или

$\left(\overline{X} \pm \Delta_{л}\right)$, мг/кг, P=0,95, при условии $\Delta_{л} \leq \Delta$,

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

± $\Delta_{л}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

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

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

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

***Примечание.*** Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

$$\Delta_{л} = 0{,}84 \cdot \Delta,$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделу 14 настоящего документа.

## 13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

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

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

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

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

| Определяемый элемент и диапазон определяемых содержаний, мг/кг | Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), $R$ |
|---|---|
| **Мышьяк** от 1,0 до 50 включ. | $0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$ |
| **Ртуть** от 0,3 до 150 включ. | |
| **Селен** от 0,6 до 200 включ. | |
| **Кадмий** от 0,3 до 30 включ. | |
| **Свинец** от 0,2 до 250 включ. | |
| **Сурьма** от 0,3 до 30 включ. | |
| $\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях | |

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

## 14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

14.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

***14.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят***

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

14.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

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

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

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

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

### А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [17]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

### А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости $r$ при n=2, значение которого приведено в таблице 6.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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

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

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

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{Л}=0,84 \cdot R = 0,28 \cdot \overline{\overline{X}} \quad , \qquad (А.4)$$

где $R$ – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 7,

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

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

$$R_{ЛК} \leq R_{Л}. \qquad (А.5)$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

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

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

где $\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 6.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

С - величина добавки.

***Примечание.*** Величина добавки должна составлять около от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

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

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

$$Кк \leq Кд \, . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

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

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}0084 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad \text{(А.10)}$$

где значение $\delta$ приведено в таблице 1.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К. \qquad \text{(А.11)}$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

## *ПРИЛОЖЕНИЕ Б*

### *ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА*

***(с программным обеспечением DOS)***

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

***Оптимальными условиями*** для получения аналитического сигнала мышьяка методом ИВ являются: золото-графитовый электрод, фоновой электролит - трилон Б концентрации 0,02 - 0,1 моль/дм$^3$ и параметры электролиза, указанные в таблице 9.1.1 методики.

***Б.1 Приготовление индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ)***

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

Б.1.1 Устанавливают электроды:

графитовый (катод) – в гнездо РЭ,

хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;

трубочки для подачи газа.

Б.1.2 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «$H_2SO_4$» (обработка в серной кислоте электродов для последующего нанесения золотой пленки).

***Трасса $H_2SO_4$***

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

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

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

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

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

***Трасса AU***

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

| Ячейки | 1 – Вкл. | 2 - Вкл. | 3 - Вкл. | | | Тип развертки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Этапы | Время | Потенциал | УФО | Газ | Меш. | Постоянно-токовый |
| 1. Подготовка раствора | 60 с | 0 | Выкл. | Вкл. | Вкл. | Шаг - 4 |
| 2. Обработка раствора | 0 | 0 | Выкл. | Вкл. | Вкл. | Амплитуда - 0<br>Задержка 1- 10 |
| 3. Обработка электрода | 0<br>Цикл мс 1: -1,000<br>0 2 : +1,000 | | Выкл. | Вкл. | Вкл. | Задержка 2 - 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал-0,0 |
| 4. Очистка электрода | 20 с | 0,800 | Выкл. | Вкл. | Вкл. | I рез = $1_1$ - $1_2$<br>График разв. |
| 5. Накопление | 300 с | -0,500 | Выкл. | Вкл. | Вкл. | |
| 6. Успокоение | 5 с | -0,500 | Отключено | | | |
| 7. Развертка | Скорость 100 мВ/с | + 0,600 | Отключено | | | |
| Число циклов – 1<br>Множитель - 1· $10^{-10}$<br>Производная – Выкл.<br>Инверсия – Выкл. Фильтр – 20 | | | Сплайн-разметка Выкл.<br>Вычитание ФОНа Выкл. | | | |
| Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент<br>Потенциал<br>Зона [+/- мВ] | | | | | | |

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

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

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

Проводят команду «ВЫХОД» для выбора следующего файла.

***Б.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка***

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

Б.2.1 Для этого проводят следующие операции:

Из команды "ВЫБОР" выбирают файл «AS»

Б.2.2 Стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10 см$^3$ (1 - 2 см$^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/дм$^3$ и 8 – 9 см$^3$ бидистиллированной воды) помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду "ФОН" (см. "Руководство пользователя").

Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят и их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Производят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА». Вводят в стаканчик с фоновым электролитом 0,02 см$^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 5,0 мг/дм$^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,1 мг/дм$^3$ при объеме пробы 1,0 см$^3$.

***Трасса AS***

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td>2 - Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Постоянно-токовая<br>Шаг - 4<br>Амплитуда - 0<br>Задержка 1- 10<br>Задержка 2 - 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал-0,0<br>I рез = $1_1$ - $1_2$<br>График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с<br>Цикл мс 1 : -1,000<br>0 2 : +1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,600</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,600</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5<br>Множитель - 1· $10^{-10}$<br>Производная - Выкл.<br>Инверсия – Выкл. Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка<br>Выкл.<br>Вычитание ФОНа<br>Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент As<br>Потенциал 0,050<br>Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Б.2.3 Запускают команду «ПРОБА» (устанавливают курсор на «ПУСК/СТОП», щелкают левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») и переходят в команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя»).

Б.2.4 Вносят в стаканчик с пробой добавку мышьяка объемом 0,02 см$^3$ концентрации 5,0 мг/дм$^3$ и запускают команду «ДОБАВКА».

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

<table>
<tr><td>Масса навески</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Объем пробы</td><td colspan="2">1,00 [ см$^3$ ]</td></tr>
<tr><td>Объем минерализата</td><td colspan="2">10,00 [ см$^3$ ]</td></tr>
<tr><td>Объем аликвоты</td><td colspan="2">10,00 [ см$^3$ ]</td></tr>
<tr><td colspan="3">ДОБАВКА</td></tr>
<tr><td>Элемент</td><td>Объем добавки АС [ см$^3$ ]</td><td>Концентрация АС [ мг/дм$^3$ ]</td></tr>
<tr><td>As</td><td>0,02</td><td>5,0</td></tr>
</table>

Б.2.6 После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ».

Б.2.7 Если расхождение между результатами в ячейках составляет менее 20%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

***Б.3 Измерения при анализе пробы на содержание мышьяка***

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

Б.3.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят пробы, подготовленные для измерения по 10.1.1 методики.

Б.3.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают.

Б.3.3 После измерения по пробе сигнала As выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 1,00 [ г ] | |
| Объем пробы | 0,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 50,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 2,00 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| As | 0,02 | 5,0 |

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

Если в пробе содержится большое количество железа и меди, то пики мышьяка могут искажаться. В этом случае берут меньшую аликвоту подготовленной резервной анализируемой пробы и проводят снова измерение сигнала мышьяка по 10.1.4 методики. При вычислении концентрации мышьяка в этом случае учитывают коэффициент разбавления.

Б.3.4 После того как комплекс провел измерение и разметка кривых у Вас проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ.

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

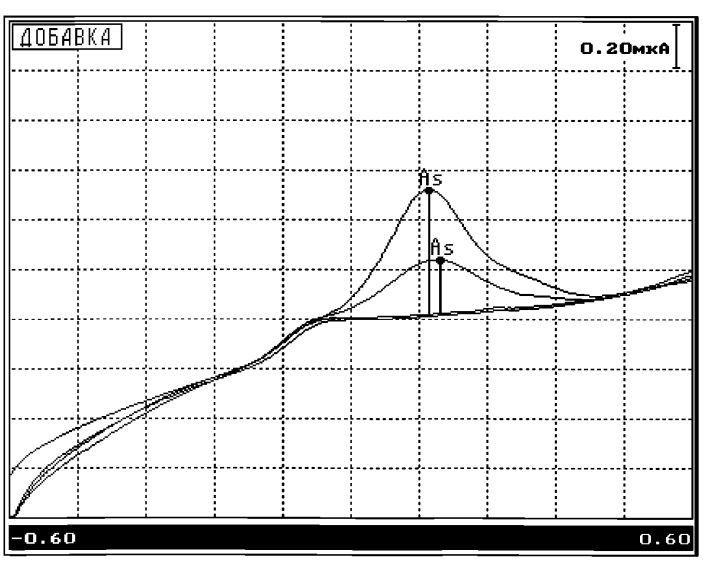



*Рисунок 3. Вольтамперограммы мышьяка в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавками АС элемента (3)*

## *ПРИЛОЖЕНИЕ В*

### *ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ (с программным обеспечением DOS)*

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

#### *В.1 Приготовление индикаторного графитового электрода (ГЭ)*

Для получения ЗГЭ поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре.

Устанавливают электроды: графитовый (катод) – в гнездо РЭ,
хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ.
Из команды «ВЫБОР» загружают файл «Hg»

***Трасса Hg***

Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td>2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td colspan="2">Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая<br><br>Шаг - 2<br>Амплитуда – 0<br>Задержка 50<br>Задержка 2 - 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал - 0,0<br>I рез = $1_1$ – $1_2$<br>График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с<br>Цикл мс 1: 0,000<br>0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>+0,850</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>+0,850</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5<br>Множитель - 1· $10^{-10}$<br>Производная – Выкл. Циклическая- Выкл.<br>Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.<br>Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка<br>Выкл.<br>Вычитание ФОНа<br>Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент Hg<br>Потенциал +0,600<br>Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

Из команды «ВЫБОР» загружают «ФОН».

#### *В.2 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе ртути*

В.2.1 В стаканчик наливают 8,0 - 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,1 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора иона золота концентрации 100,0 $мг/дм^3$. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН». Запускают команду «ПУСК» и снимают 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

В.2.2 Проводят команду «ВЫХОД». Переходят в команду «ПРОБА».

В.2.3 Вводят в стаканчик с фоновым электролитом 0,01 $см^3$ аттестованного раствора ртути концентрации 0,50 $мг/дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием ртути 0,005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

В.2.4 Запускают команду «ПРОБА» (установите курсор на «ПУСК/СТОП», щелкните левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых и

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

В.2.5 Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку ртути объемом 0,01 $см^3$ концентрации 0,50 $мг/дм^3$ и запускают команду «ПУСК».

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

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 0.00 [ г ] | |
| Объем пробы | 1,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 1,00 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 1,00 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| Hg | 0,01 | 0,50 |

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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями составляет менее 20%, электроды считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

***В.3 Измерения при анализе пробы на содержание ртути***

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

В.3.1 В стаканчик с анализируемой пробой, подготовленной к проведению измерений по 10.2.1 методики, вносят 0,1 $см^3$ перегнанной азотной кислоты и 0,04 $см^3$ раствора ионов золота (100,0 $мг/дм^3$). Стаканчик с пробой помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

В.3.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Запускают команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3-5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Не воспроизводимые вольтамперограммы следует исключить.

В.3.4 После измерения по пробе сигнала Hg выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 1,00 [ г ] | |
| Объем пробы | 0,00 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 50,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 10,0 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| Hg | 0,01 | 0,5 |

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

Если сигнал ртути отсутствует, внести добавку АС ртути, которая соответствует 0,1 ПДК ртути в игрушках (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

К этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, сразу смотрят результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ (см. «Руководство пользователя»).

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

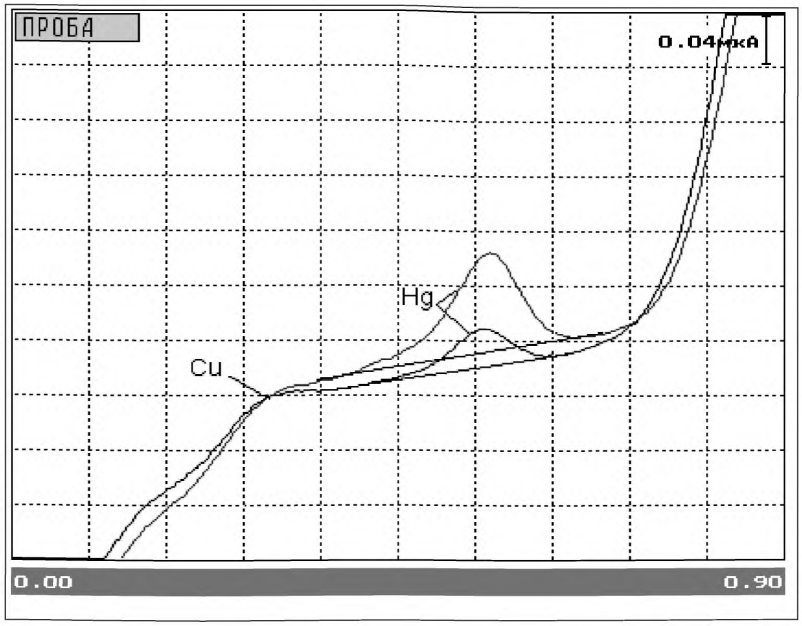



*Рисунок 4. Вольтамперограммы ртути в пробе (1) и пробы с добавками АС элемента (2)*

## *ПРИЛОЖЕНИЕ Г*

### *ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА*
### *(с программным обеспечением DOS)*

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

Измерение аналитического сигнала селена методом ИВ проводят в следующих оптимальных условиях: индикаторный электрод - золото-графитовый, фоновой электролит - раствор хлорной кислоты (0,3 см$^3$ хлорной кислоты (1:1) на 10,0 см$^3$ бидистиллированной воды), параметры электролиза, указанные в Г.3.1.

Проверку чистоты стаканчика, фона и работы электрода проводят так же, как при измерении сигнала мышьяка (см 10.1.2), используя условия измерения для селена и добавки АС селена.

Золото-графитового электрода готовят по 9.3.1.

Г.1 Для определения концентрации селена из команды «Выбор» загружают файл «Se» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая<br><br>Шаг - 2<br>Амплитуда - 0<br>Задержка 1- 50<br>Задержка 2 – 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал-0,00<br>I рез = $1_1$ - $1_2$<br>График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с<br>Цикл мс 1: 0,000<br>0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>40</td><td>+1,150</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>180 - 300</td><td>-0,400</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>15с</td><td>-0,000</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 50 мВ/с</td><td>1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5<br>Множитель - 1· $10^{-10}$ Циклическая – Выкл.<br>Производная – Выкл. Реверс – Выкл.<br>Инверсия – Выкл.<br>Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.<br>Вычитание ФОНа 0%</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент Se<br>Потенциал +0.900<br>Зона [+/- мВ] 90</td></tr>
</table>

***Г.2 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания селена***

Г.2.1 В прокаленные в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевые стаканчики вместимостью 15 – 25 см$^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 см$^3$ бидистиллированной воды и 0,3 см$^3$ $HClO_4$ (1:1).

Г.2.2 Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду " Фон", нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство пользователя»).

Г.2.3 Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «Усреднение» согласно «Руководства пользователя».

Г.2.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или был менее 0,1 мкА).

***Г.3 Анализ пробы на содержание селена***

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

Г.3.1 К осадку, подготовленному по 10.3.1 методики, с помощью пипетки вносят 9,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 1,0 $см^3$ хлорной кислоты, разведенной (1:1). Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку или датчик и опускают, предварительно проверенный золото-графитовый и хлорсеребряный электроды.

Г.3.2 Запускают команду «Проба» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду «Пуск».

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

Г.3.3 Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия».

Г.3.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 1,00 [ г ] | |
| Объем пробы | 0,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 50,00 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 3,00 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| Se | 0.02 | 5.0 |

Г.3.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обработать также, как при измерении пробы.

Если сигнал селена отсутствует, внести добавку АС селена, которая соответствует 0,1 ПДК селена в игрушках (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

В результате будет получено по три значения концентрации селена в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Г.3.6 После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой.

***Примечание.*** Если в пробе содержится большое количество галогенид-ионов, сульфид-ионов, то пики селена маскируются током растворения золота с электрода. В этом случае рекомендуется анодное накопление и растворение селена провести на различных фонах: накопление на фоне подготовленной пробы, а анодное растворение на фоне чистой хлорной кислоты (0,3 $см^3$ хлорной кислоты (1:1) на 10 $см^3$ бидистиллированной воды).

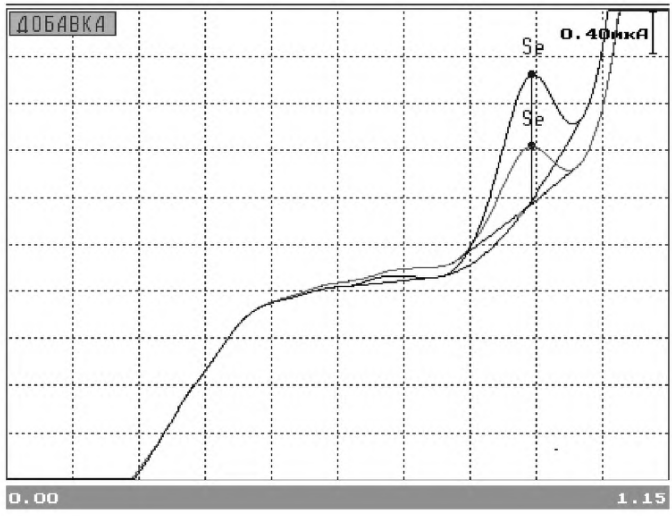



*Рисунок 5. Вольтамперограммы селена в пробе (1)*
*и пробы с добавками АС элемента (2)*

# *ПРИЛОЖЕНИЕ Д*

## *ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ И СВИНЦА (с программным обеспечением DOS)*

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

Для определения массовой концентрации кадмия и свинца методом ИВ выбирают следующие оптимальные условия: индикаторный электрод - ртутный пленочный, фоновой электролит для одновременного определения кадмия и свинца - соляная кислота концентрации 0,25 моль/дм$^3$, параметры электролиза - см 9.1.1. методики.

Д.1 Для определения концентрации элементов из команды «Выбор» загружают файл «Cd, Pb» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая<br><br>Шаг - 4<br>Амплитуда - 0<br>Задержка 1- 5<br>Задержка 2 - 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал-0,0<br>I рез = $1_1$ - $1_2$<br>График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с<br>Цикл мс 1: -1,200<br>200 2 : +0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>60 - 180</td><td>0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>10 – 120</td><td>-1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-1,000</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 50 мВ/с</td><td>0,050</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5<br>Множитель - 1· $10^{-10}$ Циклическая – Выкл.<br>Производная – Выкл. Реверс – Выкл.<br>Инверсия – Выкл.<br>Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.<br>Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент Cd Pb<br>Потенциал -0,600 -0,400<br>Зона [+/- мВ] 70 70</td></tr>
</table>

***Д.2 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания кадмия и свинца***

Д.2.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 25 см$^3$ с помощью пипетки вносят 8,0 см$^3$ фонового электролита - соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм$^3$.

***Примечание:*** Допустимо внести 8,0 см$^3$ бидистиллированной воды и такой объем концентрированной соляной кислоты, чтобы создать концентрацию 0,25 моль/дм$^3$, используя соотношение: $C_1V_1=C_2V_2$.

Д.2.2 Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду " Фон", нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство пользователя»).

Д.2.3 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя».

Д.2.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмы-

вают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или был менее 0,1 мкА).

***Д.3 Анализ пробы на содержание кадмия и свинца***

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

Д.3.1 В проверенные на чистоту стаканчики с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой анализируемую пробу объемом 1,0 $см^3$, подготовленной по 10,4,1 настоящей методики.

Д.3.2 Запускают команду «Проба» из колонки «Действия». Запускают команду «Пуск».

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить, оставшиеся усреднить.

Д.3.3 Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия».

Д.3.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 1,00 [ г ] | |
| Объем пробы | 0,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 50,00 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 1,00 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| Cd | 0,01 | 10,0 |
| Pb | 0,02 | 10,0 |

Д.3.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить, оставшиеся усредняют.

Если сигнал кадмия или свинца отсутствует, вносят добавки АС элементов, которая соответствует 0,1 ПДК кадмия и свинца (см.3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

Д.3.6 В результате будет получено по 3 значения концентрации кадмия и свинца в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Д.3.7 После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой.

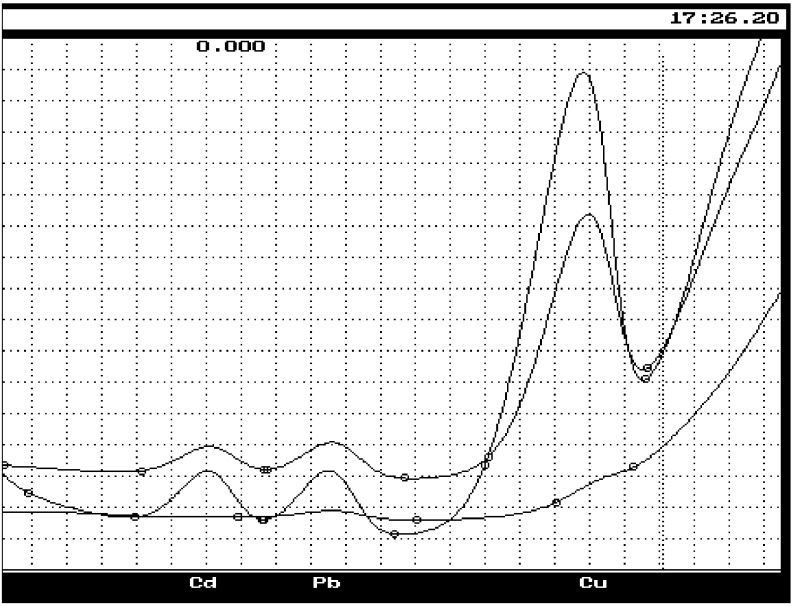



*Рисунок 6. Вольтамперограммы кадмия и свинца в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавками АС элементов (3)*

## *ПРИЛОЖЕНИЕ Е*

### *ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ (с программным обеспечением DOS)*

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

Для определения массовой концентрации сурьмы методом ИВ выбирают следующие оптимальные условия: индикаторный электрод - ртутный пленочный, фоновой электролит для одновременного определения сурьмы - соляная кислота концентрации 0,25 моль/дм$^3$, параметры электролиза - см 9.1.1. методики.

***Анализ проводят в том же анализируемом растворе, где определяли свинец и кадмий***

Е.1 Для определения концентрации элемента из команды «Выбор» загружают файл «Sb» (или создают) со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая<br><br>Шаг - 4<br>Амплитуда - 0<br>Задержка 1- 50<br>Задержка 2 – 0<br>Заполнение - 0<br>Потенциал-0,0<br>I рез = $1_1$ - $1_2$<br>График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">15 с<br>Цикл мс 1: -1,200<br>300 2 : +0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>15</td><td>0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>120 – 300</td><td>-0,700</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,450</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 35 мВ/с</td><td>0,100</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5<br>Множитель - 1· $10^{-10}$ Циклическая – Выкл.<br>Производная – Выкл. Реверс – Выкл.<br>Инверсия – Выкл.<br>Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.<br>Вычитание ФОНа 0%</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:<br>Элемент Sb<br>Потенциал -0,150<br>Зона [+/- мВ] 30</td></tr>
</table>

***Е.2 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания сурьмы***

Е.2.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 25 см$^3$ с помощью пипетки вносят 8,0 см$^3$ фонового электролита - соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм$^3$.

***Примечание:*** Допустимо внести 8,0 см$^3$ бидистиллированной воды и такой объем концентрированной соляной кислоты, чтобы создать концентрацию 0,25 моль/дм$^3$, используя соотношение: $C_1V_1=C_2V_2$.

Е.2.2 Стаканчики с чистым фоновым электролитом помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду " Фон", нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство

пользователя» ).

Е.2.3 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («Удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя».

Е.2.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов
(или был менее 0,1 мкА).

***Е.3 Анализ пробы на содержание сурьмы***

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

Е.3.1 В проверенные на чистоту стаканчики с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой анализируемую пробу объемом 1,0 $см^3$, подготовленную по 10.4.1 настоящей методики.

Е.3.2 Запускают команду «Проба» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя»). Запускают команду «Пуск».

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить, оставшиеся усреднить.

Е.3.3 Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя»)

Е.3.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

| | | |
|---|---|---|
| Масса навески | 1,00 [ г ] | |
| Объем пробы | 0,0 [ $см^3$ ] | |
| Объем минерализата | 50,00 [ $см^3$ ] | |
| Объем аликвоты | 2,00 [ $см^3$ ] | |
| ДОБАВКА | | |
| Элемент | Объем добавки АС [ $см^3$ ] | Концентрация АС [ $мг/дм^3$ ] |
| Sb | 0,02 | 10,0 |

Е.3.5 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС элементов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 – 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют («Руководства пользователя»).

Если сигнал сурьмы отсутствует, вносят добавку АС сурьмы, которая соответствует 0,1 ПДК сурьмы (см. 3.6 и пример расчета $V_{доб}$ по 10.1.4.6).

В результате получают по 3 значения концентрации сурьмы в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые просматривают в таблице «Содержание» и заносят в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

Е.3.6 После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой.

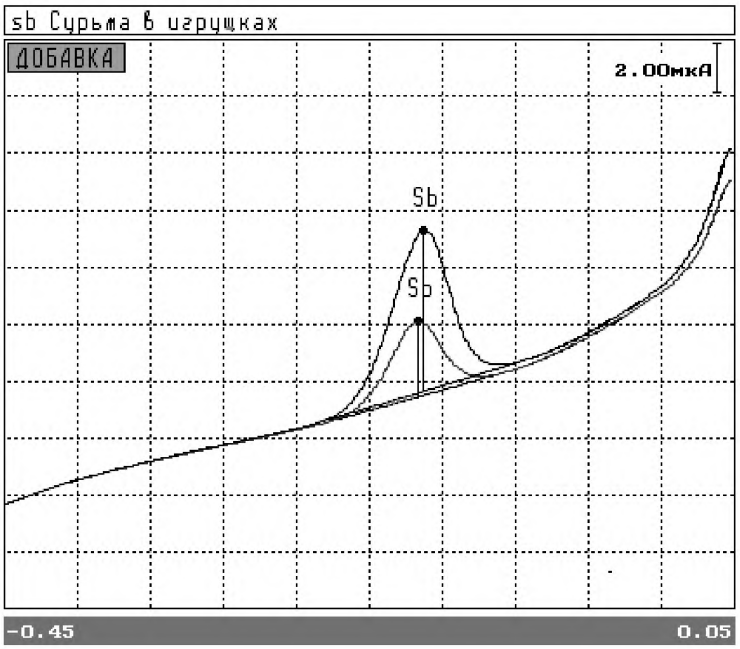



*Рисунок 7. Вольтамперограммы сурьмы в пробе (1) и пробы с добавками АС элемента (2)*

## *ПРИЛОЖЕНИЕ Ж*

*( информационное )*

***Библиография***


[1] ТУ 4215-000-11696625-95 Устройство ПУ-4Э. Технические условия

[2] ТУ 25-74.24.021-86 Самописец ПДА-1. Технические условия

[3] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

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

[5] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

[6] ТУ 25-11-811-72 Термометр стеклянный полного погружения с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С с пределом допустимой погрешности ± 1 °С

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

[8] ТУ 2-037-150-86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная

[9] ТУ 6-09-2878-73 Хлорная кислота

[10] ТУ 6-09-2540-87 Натрия гидроокись (стандарт-титр).

[11] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты)

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

[13] ТУ 6-09-3678-74 Калий хлористый. Технические условия

[14] ТУ 6-09-1-85 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия

[15] ТУ 6-09-1678-86 Фильтры беззольные любой марки.

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

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

## *ИНСТРУКЦИЯ №1*
## *Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)*

### *1. Мышьяк*

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

#### *1.1 Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту*

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

#### *1.2 Подготовка золотографитового индикаторного электрода (ЗГЭ)*

Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм$^3$ (около 10 см$^3$) помещают в электролитическую ячейку, устанавливают соответствующую систему электродов.

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

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

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

**Трасса**

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

**Развертка**

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

**Режим**

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

**Элемент**

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

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

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

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

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

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

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

**Трасса**

| Методика | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Наименование [**Формирование ЗГЭ** ] | | | | | | |
| **Трасса** | | Развертка | Режим | | Элемент | Контроль |
| | | Время, с | Потенциал, В | | УФО | Газ | Мешалка |
| Y | **Подготовка раствора** | **60** | **0,000** | | - | Y | Y |
| | Обработка раствора | 0 | 0,000 | | - | | |
| | Обработка электрода | 0 | 0,000 | 0,000 | - | | |
| Y | **Очистка электрода** | **20** | **0,800** | | - | Y | Y |
| Y | **Накопление** | **120** | **-0,500** | | - | Y | Y |
| | Успокоение | 0 | 0,000 | | | | |
| | Развертка | 0 мВ/с | 0,000 | | | | |

**Развертка**

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

**Режим**

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

**Элемент**

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

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

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

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

### *1.3 Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка*

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

Для этого в окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку  **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «As»** или создают новую методику (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики») со следующими параметрами:

**Трасса**

| Методика | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Наименование [ **Мышьяк** ] | | | | | | |
| **Трасса** | | Развертка | Режим | Элемент | Контроль | |
| | | Время, с | Потенциал, В | УФО | Газ | Мешалка |
| Y | **Подготовка раствора** | **60** | **0,600** | - | Y | Y |
| | Обработка раствора | 0 | 0,000 | - | | |
| | Обработка электрода | 0 | 0,000 0,000 | - | | |
| Y | **Очистка электрода** | **20** | **0,600** | - | Y | |
| Y | **Накопление** | **60** | **-1,000** | - | Y | Y |
| Y | **Успокоение** | **5** | **-0,600** | | | |
| Y | **Развертка** | **80 мВ/с** | **0,600** | | | |

**Развертка**

| Трасса | **Развертка** | Режим | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| **Тип развертки** | [ **Ступенчатая**] | [**Форма развертки**] | | |
| **Диапазон тока** | **0,03** мА | | | |
| **Шаг развертки** | **4** мВ | | | |
| **Задержка 1** | **50** % | | | |
| Задержка 2 | | | | |
| Начало импульса | | | | |
| Окончание импульса | | | | |
| Амплитуда | | | | |
| **Накопление** | **59 раз** | | | |

**Режим**

| Трасса | Развертка | **Режим** | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| Y Ячейка 1 | | Число опытов **[ 5 ]** | Фильтр **40** | |
| Y Ячейка 2 | | | | |
| Y Ячейка 3 | | Схема **[ 2-х электродная ]** | Инверсия по току | |
| | | | Инверсия по потенциалу | |
| | | | Первая производная | |
| **Разметка** | | | **Форма разметки** | |
| **[ Ручная ]** | | **[Автомат ]** | **[ Линия ]** | **Сплайн** |

**Элемент**

| Трасса | Развертка | Режим | **Элемент** | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| | Имя | Потенциал, В | Зона, мВ | |
| 1 | **As** | **0,050** | **100** | |
| **2** | | **0,000** | **0,000** | |

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или в панели управления (файл «**As»)** (См. «Руководство пользователя» раздел.3.3 «Сохранение методики в виде нового файла».

***Измерение фона.*** В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$ пипеткой или дозатором вносят 1 - 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/$дм^3$ и 8 – 9 $см^3$ дистиллированной воды, стаканчик помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по В.1.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

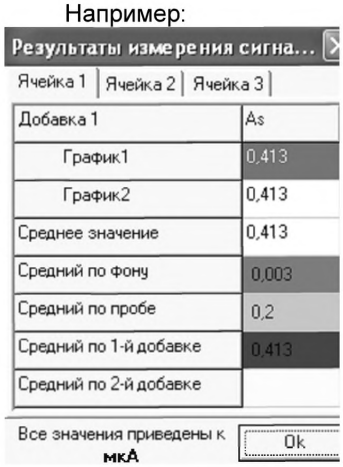
Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,03 $см^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,03 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

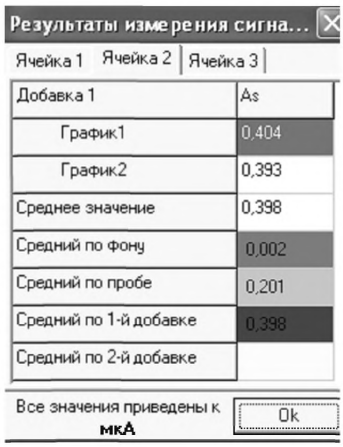
***Измерение контрольной пробы*** (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

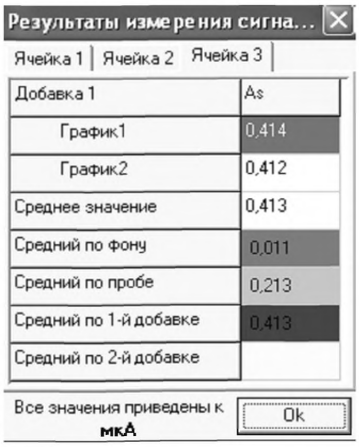
Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых» ).

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

Например:

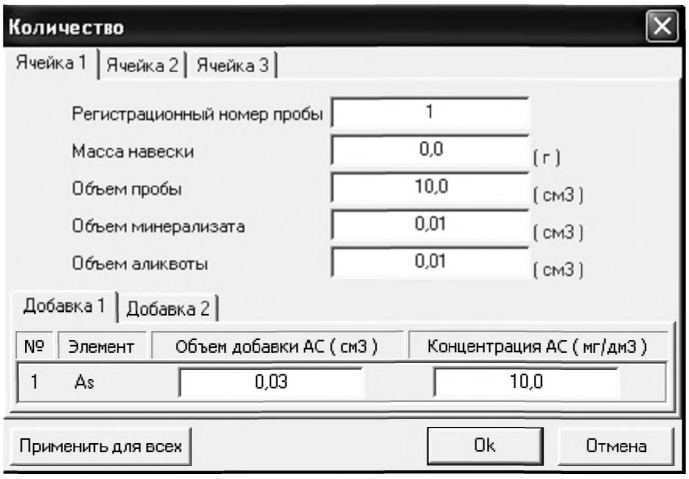


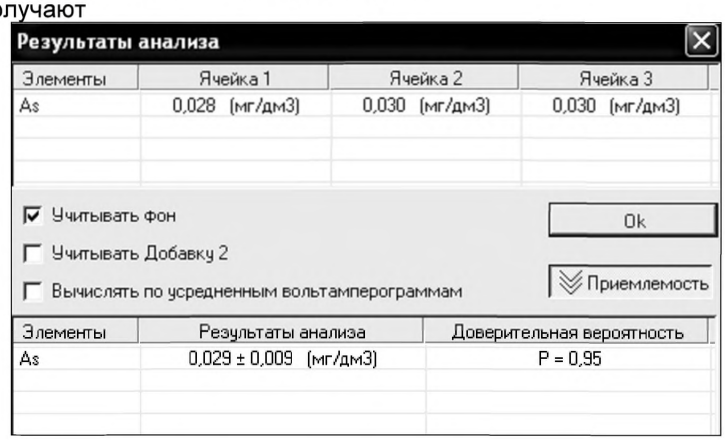




***Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе.***

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




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




Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, золото-графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку золото-графитовых электродов следует повторить еще раз.

### *1.4 Анализ реальной пробы на мышьяка*

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

Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по разделу 10 «Подготовка пробы» подразделу 10.1 методики количественного химического анализа, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС мышьяка в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см$^3$ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм$^3$).

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

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

***Вычисление массовых концентраций определяемых элементов.*** В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем добавки и её концентрацию, объем аликвоты и минерализата ставят одинаковые числа.

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

***Сохранение документа.*** Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт документ/сохранить в архиве. (см. «руководство пользователя», раздел 5 «работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

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

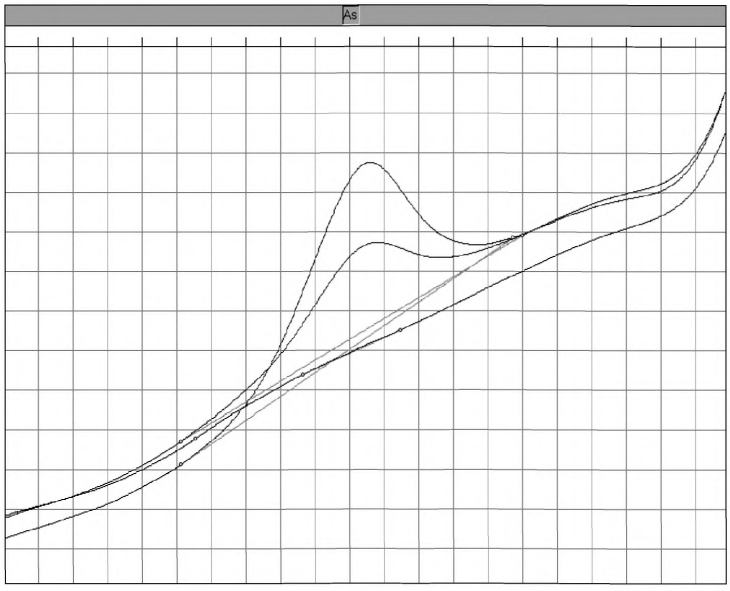



*Рисунок 8. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка*

## *2. РТУТЬ*
## *Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)*

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

Состав электрохимической ячейки:

- электроды: индикаторный электрод – графитовый;
  электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм$^3$ с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см$^3$;
- Тефлоновые трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

### *2.1 Подготовка солянокислой вытяжки образцов игрушек для проведения анализа на содержание ртути*

При подготовке пробы к анализу на содержание ртути обязательно (!) проводят анализ контрольного образца («холостая» проба) в тех же условиях (в одно и то же время, с тем же количеством реактивов и т.д.), вместо пробы образцов и*грушек (аликвота солянокислой вытяжки)* берут такое же количество чистой воды, с содержанием ртути менее 0,00005 мг/дм$^3$.

***Подготовку солянокислой вытяжки образцов игрушек для определения ртути*** проводят по разделу 3.82.2 ГОСТ 25779.

Для этого в чистую склянку из темного стекла помещают навеску 1,0 г, взятой с точностью до 0,001 г, образца для испытания, заливают раствором соляной кислоты концентрации 0.07 моль/дм$^3$ в соотношении 1:50 (например, на 1 г пробы добавить 50,0 см$^3$ кислоты) и выдерживают в термостате при температуре (37 $\pm$ 2) °С при периодическом встряхивании в течение часа. Затем пробу отфильтровывают для отделения взвешенных частиц.

Затем в кварцевый стаканчик с помощью мерной пипетки вносят 1 – 2 см$^3$ пробы солянокислой вытяжки, добавляют 0,5 - 1,0 см$^3$ концентрированной азотной кислоты, стаканчик закрывают дефлегматором (кварцевая крышечка с углублением, в которую наливают бидистиллированную воду) и нагревают на плитке или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» в течение 10 - 15 мин при температуре не более 90 °С. Добавляют 0,8 см$^3$ раствора пероксида водорода концентрации 30 % (порциями по 0,4 см$^3$ в течение 60 мин). Воду в крышечке меняют через каждые 5 - 7 мин. Конденсат с внутренней поверхности смывают бидистиллированной водой в стаканчик с пробой.

Стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 0,04 см$^3$ ионов золота (3+) концентрации 100 мг/дм$^3$. Проба готова к ИВ измерению.

### *2.2 Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту*

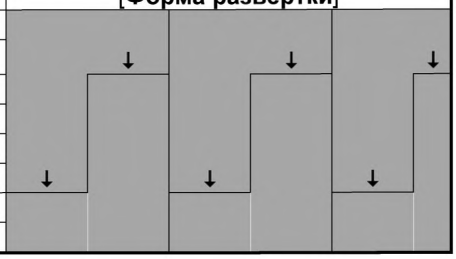
Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение ртути»**), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую.

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

**Трасса**

| Методика | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Наименование [**Определение ртути** ] | | | | | | |
| **Трасса** | | Развертка | Режим | | Элемент | Контроль |
| | | Время, с | Потенциал, В | | УФО | Газ | Мешалка |
| | Подготовка раствора | 0 | 0,000 | | - | | Y |
| | Обработка раствора | 0 | 0,000 | | - | | Y |
| Y | **Обработка электрода** | **20** | **0,000** | **0,000** | - | | Y |
| Y | **Очистка электрода** | **20** | **0,850** | | - | | Y |
| Y | **Накопление** | **60** | **0,000** | | - | | Y |
| Y | **Успокоение** | **5** | **0,000** | | | | |
| Y | **Развертка** | **90 мВ/с** | **0,850** | | | | |

**Развертка**



| Трасса | **Развертка** | Режим | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| **Тип развертки** | [ **Ступенчатая**] | [**Форма развертки**] | | |
| **Диапазон тока** | **0,03** мА | | | |
| **Шаг развертки** | **4** мВ | | | |
| **Задержка 1** | **90** % | | | |
| Задержка 2 | | | | |
| Начало импульса | | | | |
| Окончание импульса | | | | |
| Амплитуда | | | | |
| Накопление | **3** **раз** | | | |

**Режим**

| Трасса | Развертка | **Режим** | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| Y | Ячейка 1 | Число опытов **[ 5 ]** | Фильтр 50 | |
| Y | Ячейка 2 | | | |
| Y | Ячейка 3 | Схема **[ 2-х электродная ]** | Инверсия по току | |
| | | | Инверсия по потенциалу | |
| | | | Первая производная | |
| **Разметка** | | | **Форма разметки** | |
| **[ Ручная ]** | | **[Автомат ]** | **[ Линия ]** | **Сплайн** |

**Элемент**

| Трасса | Развертка | Режим | **Элемент** | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| | Имя | Потенциал, В | Зона, мВ | |
| 1 | **Hg** | **0,600** | **50** | |
| **2** | | **0,000** | **0,000** | |

**Контроль**

| Трасса | Развертка | Режим | Элемент | **Контроль** |
|---|---|---|---|---|
| | Элемент | Относительный предел повторяемости, r, % | | Характеристика погрешности, σ, % |
| 1 | **Hg** | **28** | | **45** |

Сохраняют методику: в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления (например «Определение ртути»).

***Измерение фона*** В стаканчики наливают по 10,0 см$^3$ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и по 0,04 см$^3$ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм$^3$. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА, опускают электроды и запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков ртути высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

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

В стаканчики с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 см$^3$ АС ртути концентрации 0,50 мг/дм$^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 мг/дм$^3$ при объеме пробы 10,0 см$^3$.

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

***Измерение контрольной пробы с добавкой АС ртути*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 см$^3$ концентрации 0,50 мг/дм$^3$. Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

***Расчет массовой концентрации ртути в контрольной пробе***

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



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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30%, графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе. В противном случае подготовку и проверку графитовых электродов следует повторить еще раз.

### *2.3 Измерения при анализе реальной пробы на содержание ртути*

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения *по разделу 2.1 Инструкции №1 «Подготовка солянокислой вытяжки образцов игрушек для проведения анализа на содержание ртути»* помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя» раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС ртути в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, объемом 0,01 см$^3$ концентрации 0,50 мг/дм$^3$.).

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

***Вычисление массовых концентраций определяемого элемента.***

В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем пробы и концентрацию добавки.

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

В таблице представлены значения массовых концентраций ртути для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [приемлемость], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

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

## *3. СЕЛЕН*

### *Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)*

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

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

Электроды – **3-х электродная система**:
- индикаторный электрод – золотографитовый (графитовый торцевой электрод с электохимически нанесенной на него пленкой золота);
- электрод сравнения и вспомогательный электрод – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм$^3$ с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см$^3$;
Трубочки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

### *3.1 Подготовка графитового электрода, получение золото-графитового электрода (ЗГЭ)*

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

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

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

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

**Трасса**

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

**Развертка**

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

**Режим**

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

**Элемент**

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

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

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

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

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

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

В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.**

Вводят следующие параметры.

**Трасса**

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

**Развертка**

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

**Режим**

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

**Элемент**

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

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

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

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

### *3.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту*

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

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

**Трасса**

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

**Развертка**

| Трасса | **Развертка** | Режим | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| **Тип развертки** | **[ Ступенчатая]** | **[Форма развертки]** | | |
| **Диапазон тока** | **0,03** мВ | | | |
| **Шаг развертки** | **4** мВ | | | |
| **Задержка 1** | **10** % | | | |
| Задержка 2 | % | | | |
| Начало импульса | % | | | |
| Окончание импульса | % | | | ↓ |
| Амплитуда | **мВ** | | ↓ | |
| **Накопление** | **1 раз** | ↓ | | |

**Режим**

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

**Элемент**

| Трасса | Развертка | Режим | **Элемент** | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| | Имя | Потенциал, В | Зона, мВ | |
| 1 | **Se** | **0,900** | **100** | |
| 2 | | | | |

**Контроль**

| Трасса | Развертка | Режим | Элемент | **Контроль** |
|---|---|---|---|---|

| | Элемент | Относительный предел повторяемости, r, % | Характеристика погрешности, σ, % |
|---|---|---|---|
| 1 | **Se** | **28** | **42** |

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

***Измерение фона.*** Стаканчики с раствором фонового электролита объемом 10 см$^3$ (9,6 см$^3$ бидистиллированной воды и 0,40 см$^3$ хлорной кислоты, разбавленной (1:1), помещают в ячейку**. З**апускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых», ).

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

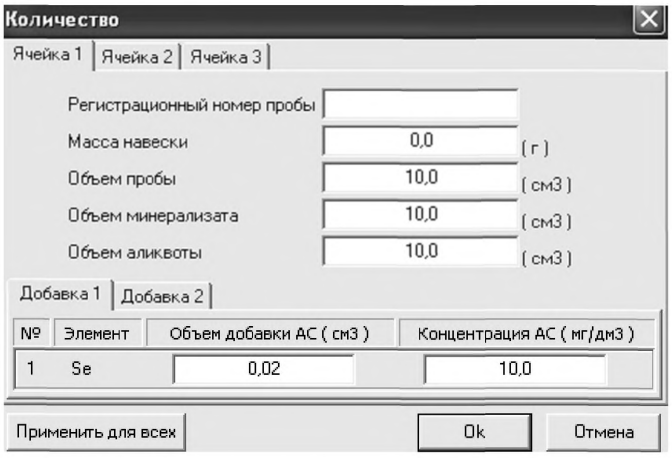
### *3.3 Проверка работы золото-графитового электрода по контрольной пробе селена*

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

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

***Измерение пробы с добавкой*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС-1 селена объемом 0,02 см$^3$ той же концентрации. Запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично пробе.

***Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе*** Заполняют таблицу «**Количество**» , например:




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

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

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

### *3.4 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена*

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу 10 «Подготовка пробы» подразделу 10.3 «Проведение анализа на содержание селена», помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

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

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

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

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

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

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

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

***Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)***

## *4. КАДМИЙ И СВИНЕЦ*

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

- Электроды:
  - индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 $см^3$;
  - электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$ с сопротивлением не более 30, кОм.
- Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- Тефлоновые трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

### *4.1 Подготовка солянокислой вытяжки образцов игрушек для проведения анализа на содержание кадмия и свинца*

При подготовке пробы к анализу на содержание кадмия и свинца обязательно (!) проводят анализ контрольного образца («холостая» проба) в тех же условиях (в одно и то же время, с тем же количеством реактивов и т.д.), вместо пробы образцов и*грушек (аликвота солянокислой вытяжки)* берут такое же количество чистой воды.

Подготовку солянокислой вытяжки образцов игрушек проводят по разделу 3.82.2 ГОСТ 25779.

Для этого в чистую склянку из темного стекла помещают навеску 1,0 г, взятой с точностью до 0,001 г, образца для испытания, заливают раствором соляной кислоты концентрации 0.07 моль/$дм^3$ в соотношении 1:50 (например, на 1 г пробы добавить 50,0 $см^3$ кислоты) и выдерживают в термостате при температуре (37 ± 2) °С при периодическом встряхивании в течение часа. Затем пробу отфильтровывают для отделения взвешенных частиц.

В зависимости от содержания органического углерода в пробе образцов игрушек возможны два способа подготовки проб:

1 - При анализе проб с низким (менее 10 мг/$дм^3$) содержанием органического углерода, а также в целях предварительной оценки *содержания кадмия и свинца в пробах солянокислых вытяжек игрушек:*

При использовании анализатора со встроенным УФ-источником: в кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту, помещают 1 – 2 $см^3$ пробы солянокислой вытяжки игрушек, добавляют 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Проводят УФ-облучение раствора при перемешивании в течение 10 – 15 мин, после чего проба готова к измерению.

2 - *При анализе проб с высоким (более 10 мг/$дм^3$) содержанием органического углерода* проводят кислотную минерализацию солянокислой вытяжки игрушек.

***Минерализация*** - в кварцевый стаканчик объемом 15 – 20 $см^3$, проверенный на чистоту, вносят аликвоту солянокислой вытяжки образцов игрушек объемом 1 – 5 $см^3$, взятым с точностью до 0,01 $см^3$. Стаканчик помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс». Исходный объем пробы солянокислой вытяжки образцов игрушек уменьшают до 0,5 $см^3$ при температуре 130 °С , избегая разбрызгивания пробы.

Затем пробу в стаканчике обрабатывают, добавляя 1,0 – 2,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, раствор упаривают при температуре 130 °С – 150 °С до влажного осадка. Повторно обрабатывают пробу, добавляя 1,0 $см^3$ концентрированной азотной ки-

слоты и 1,0 см$^3$ 30 %-ного раствора пероксида водорода, каждый раз упаривая раствор до влажных солей. Затем добавляют по 0,5 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см$^3$ 30 %-ного раствора пероксида водорода, раствор упаривают досуха. Стаканчик с пробой помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос - Экспресс» и выдерживают 30 мин при температуре 450 °С. По истечении времени стаканчик с образовавшейся золой вынимают и охлаждают до комнатной температуры.

Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют обработку пробы азотной кислотой (0,5 – 1,0 см$^3$) с добавлением пероксида водорода (0,5 – 1,0 см$^3$). Повторно помещают стаканчик с пробой в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос - Экспресс» и выдерживают при температуре 450 °С еще в течение 20 – 25 мин. Стаканчик вынимают из муфеля.

В том случае, если зола однородна (белого, серого или рыжеватого цвета) стаканчик с золой охлаждают до комнатной температуры. Растворяют осадок в 0,5 см$^3$ соляной кислоты концентрации 6,0 моль/дм$^3$. Пробу упаривают при температуре 120 – 140 °С до влажных солей (не досуха !) и добавляют 10,0 см$^3$ бидистиллированной воды или фонового раствора.

Из полученного минерализата ($V_{мин.}$ = 10,0 см$^3$) для ИВ-измерения отбирают аликвоту соответствующего объема ($V_{ал.}$). Объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе.

При анализе пробы для ИВ-измерений часто берут весь объем минерализата. В этом случае $V_{ал.} = V_{мин.}$.

Раствор "холостой" пробы подготавливают к измерению, выполняя операции, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

### *4.2 Предварительная «ОТМЫВКА» электродов и стаканчиков*

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую.

Для загрузки существующей методики выбирают на панели управления пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «Отмывка для ТМ»**

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

В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика,** вводят следующие параметры:

**Трасса**

Комплекс СТА.Ink Методика

Наименование [ **Отмывка для ТМ** ]

| Трасса | | Развертка | Режим | | Элемент | Контроль | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Время, с | Потенциал, В | | УФО | Газ | Мешалка |
| Y | **Подготовка раствора** | **120** | **0,1000** | | - | | Y |
| | Обработка раствора | 0 | 0,000 | | - | | |
| | Обработка электрода | 0 | 0,000 | 0,000 | - | | |
| | Очистка электрода | 0 | 0,000 | | - | | |
| | Накопление | 0 | 0,000 | | - | | |
| Y | **Успокоение** | **2** | 0,000 | | | | |
| | Развертка | 0 мВ/с | 0,000 | | | | |

**Развертка**

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

**Режим**

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

**Элемент**

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

Для сохранения текущей методики под новым именем выбирают в главном меню пункт **Методика / Сохранить** (См. «Руководство пользователя» раздел.3.3 «Сохранение методики в виде нового файла»

В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 10 – 12 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,05 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РПЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду  «**Запуск подготовки раствора**».

После завершения одного цикла содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют операции.

### *4.3 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания кадмия и свинца*

Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт «**МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ».** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «Отсечение Zn»).

***Или создают новую методику***

В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры для определения кадмия и меди.

**Трасса**

| Комплекс СТАНК | Методика | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Наименование [ **Определение Cd, Pb** ] | | | | | | |
| **Трасса** | | Развертка | Режим | | Элемент | Контроль |
| | | Время, с | Потенциал, В | | УФО | Газ | Мешалка |
| Y | **Подготовка раствора** | **900** | **0,1000** | | Y | | Y |
| Y | **Обработка раствора** | **10** | **0,100** | | Y | | Y |
| Y | **Обработка электрода** | **10** | **-1.400** | **0,100** | Y | | Y |
| Y | **Очистка электрода** | **20** | **0,100** | | | | Y |
| Y | **Накопление** | **30 - 180** | **-1,150** | | Y | | Y |
| Y | **Успокоение** | **5** | **-0,850** | | | | |
| Y | **Развертка** | **90 мВ/с** | **0,150** | | | | |

**Развертка**

| Трасса | **Развертка** | Режим | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| **Тип развертки** | [ **Ступенчатая**] | [**Форма развертки**] | | |
| **Диапазон тока** | **0,3** мА | | | |
| **Шаг развертки** | **4** мВ | | | |
| **Задержка 1** | **80** % | | | |
| Задержка 2 | % | | | |
| Начало импульса | % | | | |
| Окончание импульса | % | | | |
| Амплитуда | мВ | | | |
| **Накопление** | **1 раз** | | | |

**Режим**

| Трасса | Развертка | **Режим** | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| Y | **Ячейка 1** | Число опытов **[ 5 ]** | Фильтр **4 0** | |
| Y | **Ячейка 2** | | | |
| Y | **Ячейка 3** | Схема **[ 2-х электродная ]** | | Инверсия по току |
| | | | | Инверсия по потенциалу |
| | | | | Первая производная |
| **Разметка** | | | **Форма разметки** | |
| Ручная | | **[ Автомат ]** | **[ Линия ]** | Сплайн |

**Элемент**

| Трасса | Развертка | Режим | **Элемент** | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| | Имя | Потенциал, В | Зона, мВ | |
| 1 | **Cd** | **-0.600** | **100** | |
| 2 | **Pb** | **-0.400** | **100** | |
| | | | | |

**Контроль**

| Трасса | Развертка | Режим | Элемент | **Контроль** |
|---|---|---|---|---|
| | Элемент | Относительный предел повторяемости, r, % | | Характеристика погрешности, σ, % |
| 1 | **Cd** | **28** | | **36** |
| 2 | **Pb** | **28** | | **36** |
| | | | | |

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления  (например «**Определение Cd, Pb**»).

***4.4 Измерение раствора фонового электролита на чистоту.*** В чистые кварцевые стаканчики, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 см$^3$ бидистиллированной воды и 0,2 см$^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «  **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по Ж.1 приложения Ж так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают (!!!!!).

***Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе***

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

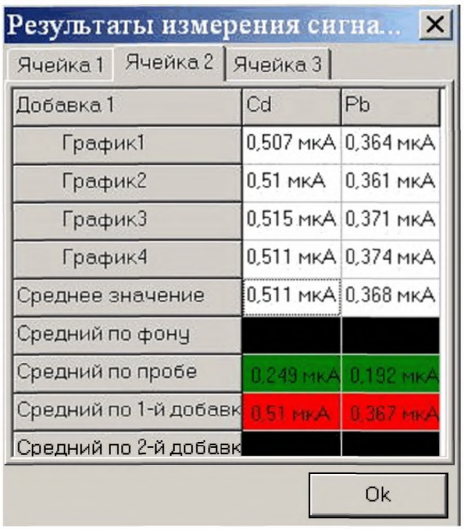
В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см$^3$ аттестованных растворов: **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм$^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием кадмия, свинца – по 0,02 мг/дм$^3$ при объеме пробы 1,0 см$^3$.

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

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

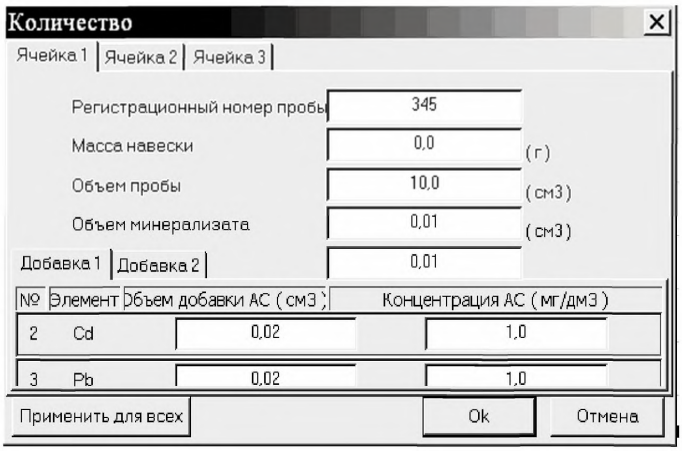
В окне «Результаты измерения сигналов»  отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм:




***4.5 Измерение контрольной пробы с добавкой*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС элементов - по 0,02 см$^3$ аттестованных растворов **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм$^3$

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

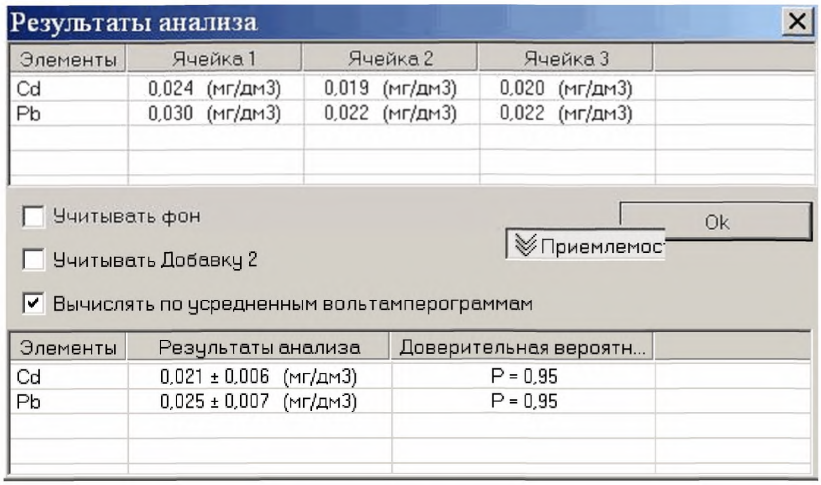



В трассе отключают выполнение этапа «Подготовка раствора».

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы.

***Расчет массовой концентрации элементов в контрольной пробе.***

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




Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

### *4.6 Анализ реальной пробы на содержание, кадмия, свинца*

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

В кварцевые стаканчики, проверенные на чистоту, помещают 1 – 2 $см^3$ анализируемой пробы (а именно, пробы подготовленной по разделу «Подготовка солянокислой вытяжки образцов игрушек для проведения анализа на содержание кадмия и свинца» Инструкции №1), затем 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Проводят УФ-облучение раствора при перемешивании в течение 15 мин после чего проба готова к измерению.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС элементов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

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

В трассе убирают «галочку» на этапе «Подготовка раствора». Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

***Вычисление массовых концентраций определяемых элементов.***

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

В таблице представлены значения массовых концентраций кадмия и свинца для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**]. В случае, когда ре-

зультаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС элементов, запускают команду «  **Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

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




*Рисунок 9. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС кадмия и свинца*

***Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (с программным обеспечением Windows)***

## *5. СУРЬМА*

Определение массовой концентрации ***сурьмы*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора **соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм$^3$** с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор, устанавливают электроды по ***двухэлектродной*** схеме подключения:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 см$^3$;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/дм$^3$ с сопротивлением не более 30 кОм.

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.
Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую.

### *5.1 Подготовка электродов и стаканчиков*

Для загрузки существующей методики выбирают на панели управления пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «Отмывка для ТМ»**

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

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

**Трасса**

| Методика | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Наименование [**Отмывка для ТМ** ] | | | | | | |
| **Трасса** | | Развертка | Режим | | Элемент | Контроль |
| | | Время, с | Потенциал, В | | УФО / Газ | Мешалка |
| Y | **Подготовка раствора** | **120** | **-0,1000** | | - | Y |
| | Обработка раствора | 0 | 0,000 | | - | |
| | Обработка электрода | 10 | 0,000 | 0,000 | - | |
| | Очистка электрода | 30 | 0,000 | | - | |
| | Накопление | 120 | 0,000 | | - | |
| Y | **Успокоение** | **2** | 0,000 | | | |
| | Развертка | 0 мВ/с | 0,000 | | | |

**Развертка**

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

**Режим**

| Трасса | Развертка | **Режим** | Элемент | Контроль |
|---|---|---|---|---|
| Y Ячейка 1 | | Число опытов **[ 1 ]** | Фильтр **0** | |
| Y Ячейка 2 | | | | |
| Y Ячейка 3 | | Схема **[ 2-х электродная ]** | Инверсия по току | |
| | | | Инверсия по потенциалу | |
| | | | Первая производная | |

| **Разметка** | | **Форма разметки** | |
|---|---|---|---|
| **Ручная** | **[Автомат ]** | **[ Линия ]** | **Сплайн** |

**Элемент**

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

Для сохранения текущей методики под новым именем выбирают в главном меню пункт **Методика / Сохранить (например «Отмывка для ТМ»** ) (См. «Руководство пользователя» раздел.3.3 «Сохранение методики в виде нового файла».

В стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 10 - 12 см$^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм$^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду  «**Запуск подготовки раствора»**.

После завершения одного цикла содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют отмывку.

### *5.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания сурьмы*

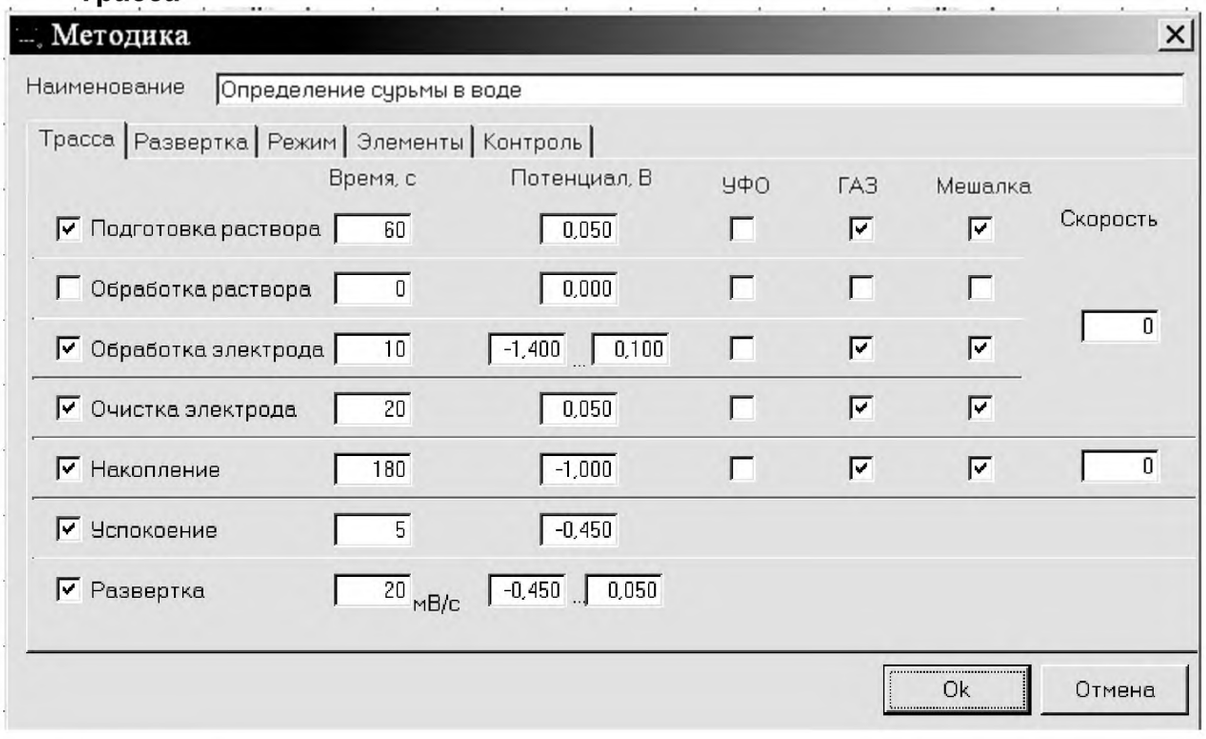
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «**Определение сурьмы в воде**» ) и сохранить файл (например «Определение сурьмы в игрушках»)

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

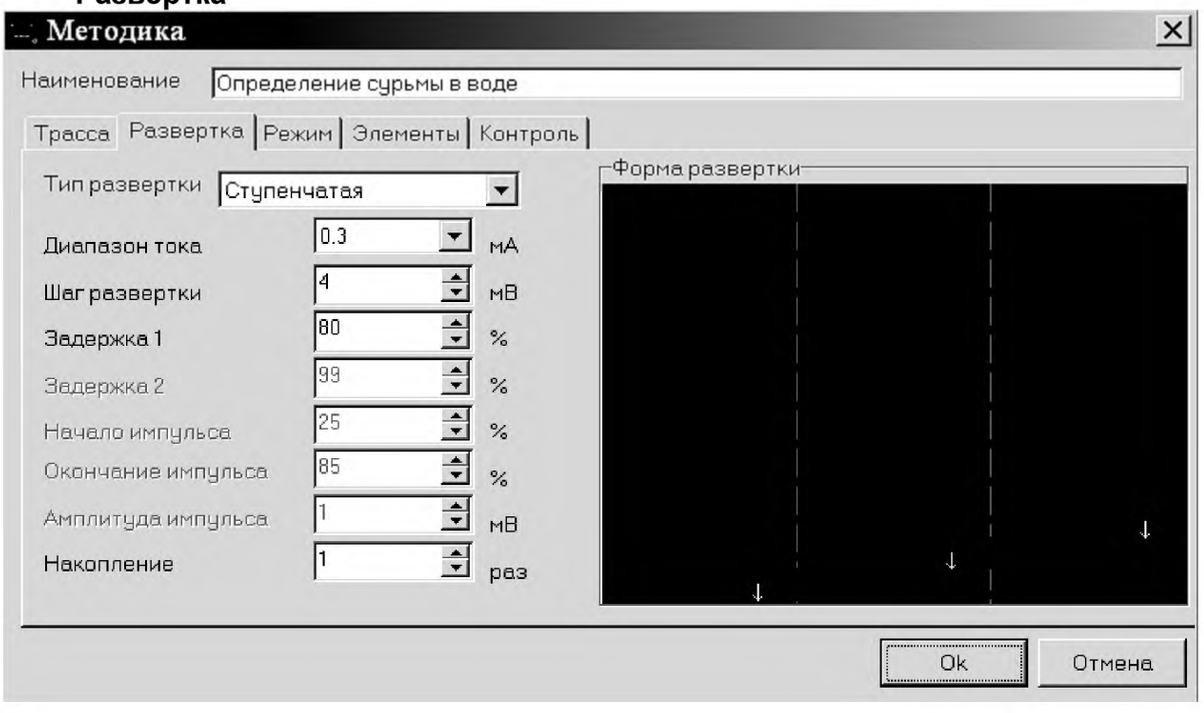
В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры

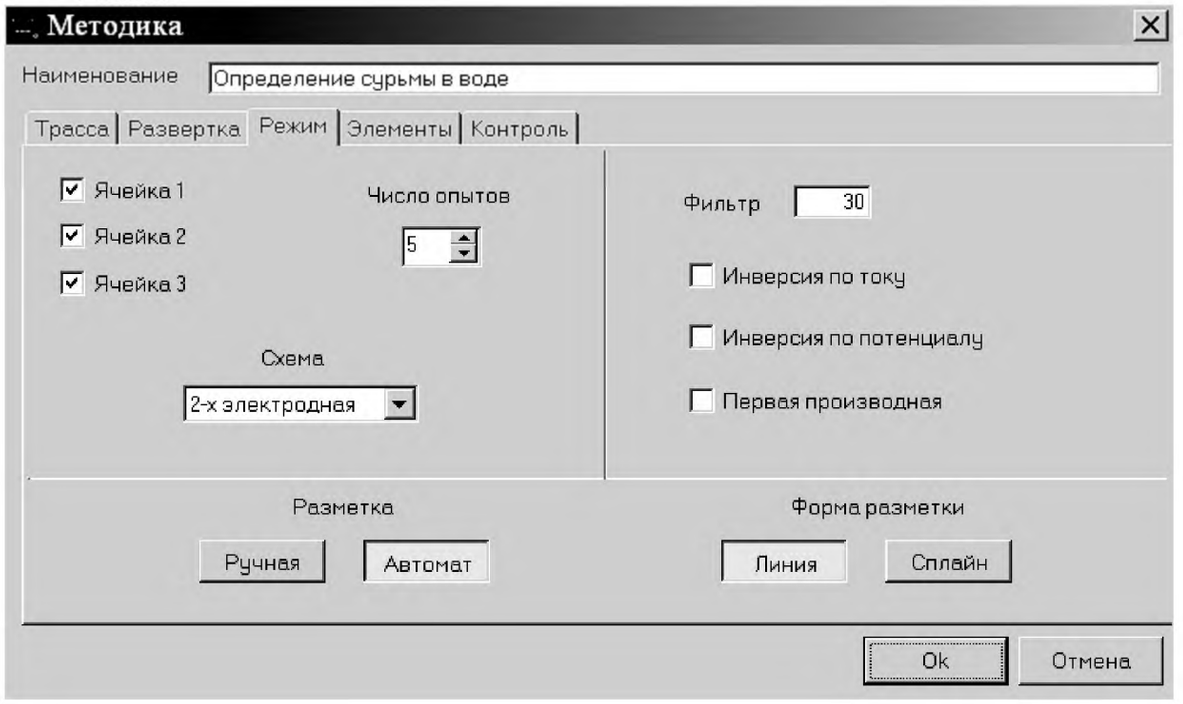
**Трасса**



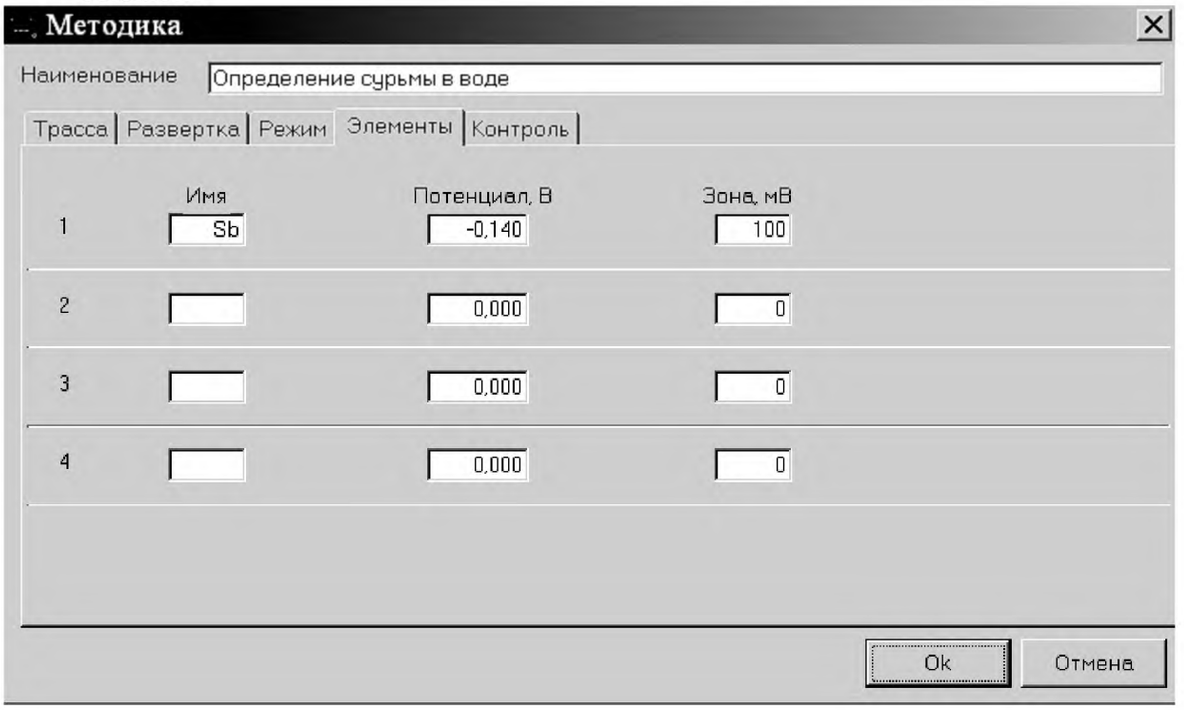

**Развертка**



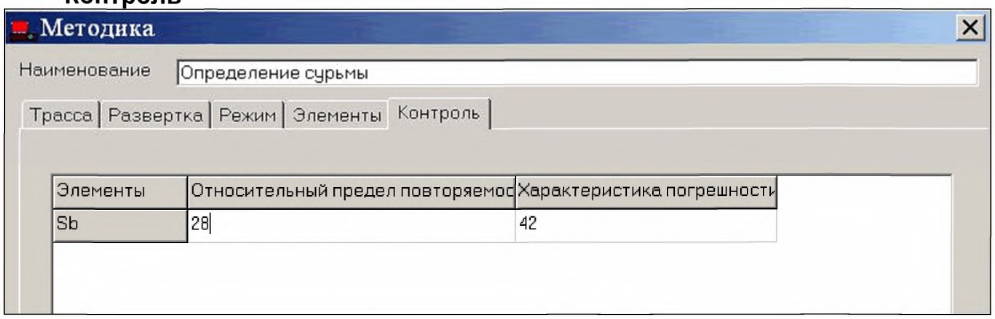
**Режим**




**Элемент**



**Контроль**




Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления (например «**Определение Sb в игрушках**»).

***Измерение фона***. В чистые кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят по 10 см$^3$ раствора соляной кислоты мольной концентрации 0,25 моль/дм$^3$ .

Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента (сурьмы) высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 2.1 так, чтобы отсутствовали пики сурьмы (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

### *5.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе*

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по 2.2, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см$^3$ аттестованного раствора **сурьмы к**онцентрации 5,0 мг/дм$^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием сурьмы 0,01 мг/дм$^3$ при объеме пробы 10 см$^3$.

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

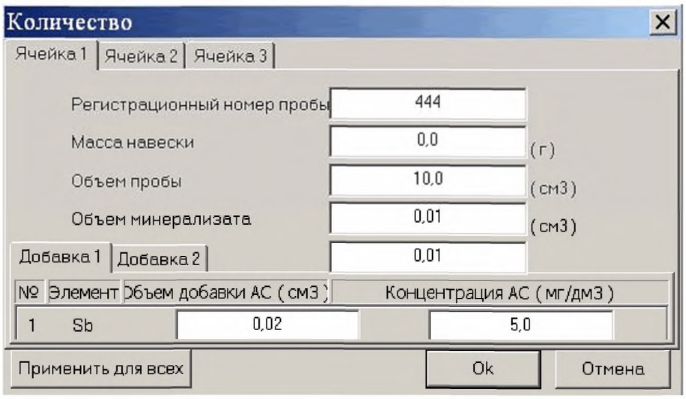
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

***Измерение пробы с добавкой*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС сурьмы - по 0,02 см$^3$ аттестованного раствора **сурьмы** концентрации 5,0 мг/дм$^3$.

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




Запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»**. Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы».

***Расчет массовой концентрации сурьмы в контрольной пробе.***

Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку – **Окно выполнения и просмотра результатов анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

### *5.4 Анализ пробы на содержание сурьмы*

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

Стаканчики с пробой, подготовленные по разделу 8.5.2 настоящей методики помещают в ячейку комплекса СТА.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС сурьмы в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

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

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

***Вычисление массовых концентраций сурьмы***

Нажимают кнопку **«Окно просмотра результатов анализа»** на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций сурьмы для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**]. В случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС сурьмы, запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

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

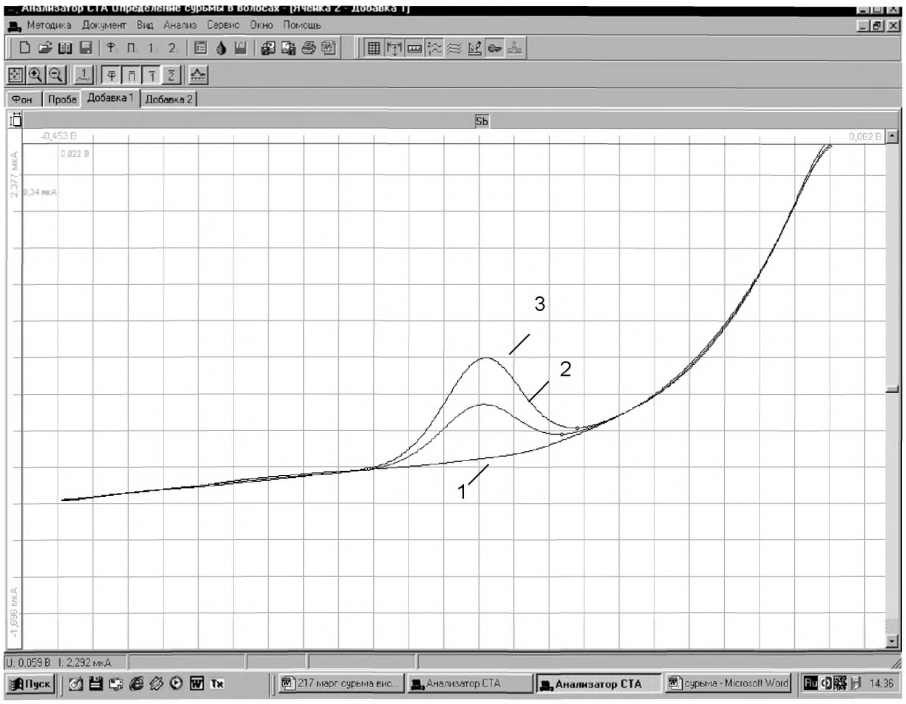



*Рисунок 10. Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов определения сурьмы в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС сурьмы (3)*

***ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ***
**РАЗРАБОТЧИКИ:**

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

*Филичкина О.Г.*- научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ».

*Земан Л.П.* - научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ».

*Пичугина В.М.*- ст.научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, к.х.н., сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

*Пикула Н.П.* - доцент кафедры физической и аналитической химии ТПУ, к.х.н., метролог аккредитованной метрологической службы ТПУ.

***ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»***
***(382-2)563-860, 563-572,***
***microlab@tpu.ru, www.microlab.tpu.ru***

gost.e-ecolog.ru