Методика внесена в государственный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2001.00252

МУ 08-47/114

(по реестру метрологической службы ТПУ)

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА

Издание второе. С изменением №1

Томск - 2006

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

№ 08-47/114 А
(взамен № 08-47/114)

Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/114 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета) с Изменением №1

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА

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	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Свинец	От 0,01 до 0,03 включ.	6	8	28
	Св. 0,03 до 0,1 включ.	4	5	20
	Св. 0,1 до 20,0 включ.	3	4	19

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Свинец	От 0,01 до 0,03 включ.	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,22 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,03 до 0,1 включ.	$0,11 \cdot \overline{X}$	$0,14 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,1 до 20,0 включ.	$0,08 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях			

3 Дата выдачи свидетельства 19 июля 2004 г.

Метролог метрологической
службы ТПУ

Н.П.Пикула
" 19 " июля 2004 г

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

Е.Н.Рузаев
" " 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

М.М.Чухланцева
" " 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов
" " 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко
" 19 " июля 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 ” июля 2004 г.

МЕТОДИКА ВНЕСЕНА В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СФЕРАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И НАДЗОРА

ФР.1.31.2001.00252

МУ 08-47/114
(по реестру метрологической службы)

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА

Издание второе. С изменением №1

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
” 19 ” июля 2004 г

Томск - 2004

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб бензинов автомобильных и устанавливает порядок определения массовой концентрации свинца методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Химические помехи, влияющие на результаты определения элемента, устраняются в процессе пробоподготовки.

Методика применяется для определения свинца в диапазоне содержаний определяемого элемента, указанного в таблице 1 А. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается дополнительное разбавление подготовленной к измерению пробы или взятие меньшей аликвоты подготовленной пробы.

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 2084-77	Бензины автомобильные. Технические условия
ГОСТ 2517-85	Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 2156-76	Натрий двууглекислый. Технические условия
ГОСТ 2405-88	Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия
ГОСТ 3118-77	Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4658-73	Ртуть. Технические условия
ГОСТ 5848-73	Кислота муравьиная. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9293-74	Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 9736-91	Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 10929-76	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические усло-

вия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

ГОСТ 14261-77 Кислота хлористо-водородная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262-78 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 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 28165-89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

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

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

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

ГОСТ Р 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

(Измененная редакция, Изм. №1)

3 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

3.1 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика выполнения измерений массовых концентраций свинца в пробах бензинов автомобильных методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1А.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Свинец	От 0,01 до 0,03 включ.	6	8	28
	Св. 0,03 до 0,1 включ.	4	5	20
	Св. 0,1 до 20,0 включ.	3	4	19

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

(Измененная редакция, Изм. №1)
Таблица 1 (Исключена, Изм.№1)
Таблица 1 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрического измерения пробы после ее предварительной подготовки.

Предварительная подготовка проб бензинов автомобильных осуществляется путем "мокрой" минерализации.

Метод ИВ измерения основан на способности элемента, осажденного на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения свинца из раствора подготовленной пробы на индикаторном ртутно-пленочном электроде проходит при потенциале электролиза, равном -0,9 В относительно хлорсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрация аналитического сигнала на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от – 0,6 В до 0,0 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора. Потенциал максимума регистрируемого анодного пика (аналитического сигнала) свинца на фоне муравьиной кислоты равен (-0,4±0,1) В.

Массовую концентрацию элемента в пробе определяют по методу добавок аттестованных смесей. Общая схема измерения методом ИВ состоит из следующих этапов:

Общая схема измерения методом ИВ



5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

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

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

5.1.4 Источник ультрафиолетового облучения должен находиться в вытяжном шкафу.

5.1.5 Запрещается работать без защитных очков или защитного экрана, не пропускающих ультрафиолетового излучения.

5.2 Требования к выполнению измерений

Измерения может проводить химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического измерения и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробу бензина автомобильного отбирают в соответствии с ГОСТ 2517 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

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

При выполнении измерений и проведении количественного химического измерения применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование:

7.1.1 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) в комплекте с двухкоординатным самописцем [1] и цифровым вольтметром типа Ф-203 [2];

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (Приложение А).

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

7.1.2 Электролитическая ячейка, в состав которой входят:

- Электроды:
  - индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10...20 мкм и рабочей поверхностью 0,03 ... 0,2 $см^3$;

- электрод сравнения - хлорсеребряный в 1,0 моль/дм^3 *KCl* с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 10...20 см^3;
- Приспособления для перемешивания раствора:

  магнитная мешалка или стеклянная трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для перемешивания раствора или удаления кислорода (вариант с использованием серийного полярографа) или вибрирующие электроды.

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

7.1.4 Мешалка магнитная типа ММ4 (Польша) (при использовании серийного полярографа).

7.1.5 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

7.1.6 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн.

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.8 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

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

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600^{0}С с погрешностью ± 25 ^{0}С;

или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с диапазоном рабочих температур от 50 до 650 ^{0}С с погрешностью измерений ±15 ^{0}С (изготовитель ООО "ИТМ", г.Томск).

7.1.10 Ртутная кварцевая лампа среднего давления типа ДРТ-230 или ПРК-2М, или ПРК-2 (при использовании серийного полярографа).

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

7.1.12 Щипцы тигельные ЩТ [5].

7.1.13 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435 (при использовании серийного полярографа).

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 1770: колбы наливные вместимостью 25,0 см^3, 50,0 см^3 и 100,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3 или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3.

7.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов свинца с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 10,0 мг/см^3. Например, Государственные стандартные образцы состава растворов ионов свинца ГСО 6077-91; ГСО 5232-90; ГСО 6078-91 и др.

7.3.2 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.3 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 осч или по ГОСТ 4204 хч.

7.3.4 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 осч или по ГОСТ 3118 х.ч.

7.3.5 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 осч или по ГОСТ 4461 х.ч.

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

7.3.7 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.8 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 %.

7.3.9 Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

7.3.10 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.11 Калия хлорид [7].

7.3.12 Бумага универсальная индикаторная.

7.3.13 Бумага фильтровальная.

7.3.14 Бумага масштабно-координатная (при использовании серийного полярографа).

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ, ХЧ или ЧДА. Реактивы по 7.3.2 применяются при отсутствии стандартных образцов.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10)°С
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа
- Относительная влажность (65 ± 15) %
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц
- Напряжение в сети (220 ± 10) В

8.2 Конкретные условия регистрации аналитического сигнала определяемого элемента приведены в разделах 9,10 настоящей методики.

(Измененная редакция, Изм. №1).

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

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

9.1.1 ***ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЕРИЙНЫХ ПОЛЯРОГРАФОВ:***

Устанавливают следующий режим работы приборов:

- двухэлектродную систему измерений;
- постояннотоковый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления элемента: -0,9 В;
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой: -0,6 В;
- конечное напряжение развертки: 0,0 В;
- скорость линейного изменения потенциала 50...100 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $4 \cdot 10^{-9}$.....$8 \cdot 10^{-7}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе);
- время электролиза 10...180 с (в зависимости от диапазона определяемых концентраций).

9.2 Проверка и подготовка лабораторной посуды

9.2.1 Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем 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 - 350) °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре (500 - 600) °С в течение 10 - 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

9.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 10.1 после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в растворе фонового

электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм (0,025 мкА, 25 нА) при максимальном времени накопления, используемом в анализе.

9.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5...7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки 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 мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием. 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. Хранят электроды в стаканчике с бидистиллированной водой.

9.3.2 Приготовление и подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют 1,0 моль/$дм^3$ раствором хлорида калия, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 часов для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в растворе хлорида калия.

9.3.3 Проверку работы индикаторного электрода и электрода сравнения проводят в соответствии с 10.1 настоящей методики.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основные растворы (ОР), содержащие по 100,0 мг/$дм^3$ свинца, следует готовить одним из двух способов:

а) приготовление из государственного стандартного образца состава раствора с аттестованной концентрацией элемента 1,0 мг/$см^3$:

- в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ вводят с помощью мерной пипетки 5,0 $см^3$ стандартного образца состава раствора свинца и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Следует использовать инструкцию по применению ГСО

б) приготовление из солей металлов по ГОСТ 4212 (в отсутствии ГСО):

- на аналитических весах взвешивают с точностью до 0,0002 г навеску соли свинца согласно таблице 2. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ количественно переносят навеску соли металла; добавляют с помощью мерной пипетки рекомендуемое в таблице 2 количество требуемой концентрированной кислоты и примерно 300 $см^3$ бидистиллированной воды, растворяют навеску соли металла; раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2 % отн.

Таблица 2 - Масса навески реактива для приготовления ОР свинца

Реактив	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Добавляемое количество кислоты, $см^3$
$Pb(NO_3)_2$	0,1600	Высушивают при 105 °С	1,0 HNO_3 *конц.*

Основной раствор устойчив в течение 6 мес.

9.4.2 Аттестованные смеси АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 1,0 и 0,5 $мг/дм^3$ элемента готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой согласно таблице 3. Подкисление растворов до pH 3 проводят соляной кислотой. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, $мг/дм^3$	Объем, отбираемый для приготовления АС, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленной АС, $мг/дм^3$	Код раствора	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100,0	5,00	50,0	10,00	АС-1	2,0
10,0	5,00	50,0	1,00	АС-2	2,5
10,0	2,50	50,0	0,50	АС-3	3,0

АС-1 устойчива в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней.

9.5 Подготовка проб

Для анализа проб бензинов автомобильных одновременно используют две параллельные пробы.

9.5.1 В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15,0 - 20,0 $см^3$ помещают анализируемую пробу объемом 0,5 – 1,0 $см^3$, отмеренную пипеткой с точностью до 0,01 $см^3$.

Пробу обрабатывают, добавляя 2,5 - 3,0 $см^3$ перегнанной азотной кислоты. Стаканчик с пробой нагревают на электроплитке или в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 120 - 150 °С до влажного осадка. Повторно два-три раза обрабатывают пробу, добавляя по 1,0 $см^3$ азотной кислоты и 1,0 $см^3$ пероксида водорода и выпаривая до влажного осадка.

Затем стаканчик помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки при температуре (450 ± 15) °С и выдерживают 30 мин. Стаканчик с образовавшейся золой вынимают из муфеля.

Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют два-три раза обработку пробы азотной кислотой (0,5 $см^3$) с добавлением пероксида водорода (0,5 $см^3$) при температуре 120 – 150 ^{0}С. Повторно помещают стаканчик с пробой в муфельную печь или комплекс пробоподготовки и выдерживают при температуре 450 ^{0}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 1,0 $см^3$ хлористоводородной кислоты концентрации 6,0 моль/$дм^3$ при перемешивании и нагревании до температуры 60 - 80 ^{0}С. Пробу упаривают при температуре 100 - 120 ^{0}С до влажных солей (не досуха !) и добавляют 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды.

Из полученного минерализата ($V_{мин.}$ = 10,0 $см^3$) для ИВ измерения отбирают аликвоту соответствующего объема ($V_{ал.}$). Объем аликвоты зависит от содержания элемента в пробе и равен, как правило, 0,1 - 5,0 $см^3$.

9.5.2 Подготовку холостой пробы проводят аналогично 9.5.1, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

9.2.1, 9.4.2 (Измененная редакция, Изм. №1)

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений проб бензинов автомобильных для определения массовой концентрации свинца методом ИВ выполняют следующие операции:

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛЯРОГРАФА:

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 9.1.1.

10.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

Проверку на чистоту электрохимической ячейки (стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов) проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с используемым раствором фонового электролита после многократного ополаскивания стаканчиков бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов, электродов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм), в условиях, указанных для определения искомого элемента.

10.1.1 В прокаленный в муфельной печи кварцевый стаканчик вместимостью 10...20 $см^3$ с помощью пипетки или дозатора вносят 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку.

10.1.2 Помещают ячейку в фокус ртутно-кварцевой лампы типа ДРТ-230 (или подобного типа).

Примечание: Для анализаторов СТА предусмотрен источник УФ-излучения.

10.1.3 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.1.4 Устанавливают чувствительность прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм, время электролиза -120 с.

10.1.5 Включают пропускание газа через испытуемый раствор или подключают магнитную мешалку для перемешивания раствора в течение 300 с.

10.1.6 Проводят процесс электролиза в растворе фонового электролита в течение 120 с при заданной чувствительности полярографа.

10.1.7 По окончании электролиза отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от –0,6 до 0,0 В.

10.1.8 Останавливают потенциал при 0,0 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом или магнитной мешалкой в течение 20 с.

10.1.9 Операции по 10.1.6...10.1.8 повторяют 3 - 5 раз.

10.1.10 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм, стаканчик, раствор фонового электролита и индикаторный электрод считают готовыми к проведению измерений, содержимое стаканчика не выливают. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 10.1.1...10.1.9.

10.2 Анализ пробы

10.2.1 В стаканчик, подготовленный к проведению измерений по 10.1, пипеткой вносят аликвоту анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 9.5, объемом 0,1 - 5,0 $см^3$.

10.2.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электролитическую ячейку в фокусе ртутно-кварцевой лампы.

10.2.3 Повторяют последовательно операции по 10.1.3....10.1.9.

10.2.4 Если высоты анодных пиков элемента превышают 200 мм, то изменяют чувствительность прибора (загрубляют) или уменьшают время накопления в соответствии с содержанием элемента в пробе. Если высоты анодных пиков элемента меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электролиза.

10.2.5 Операции по 10.1.6...10.1.8 повторяют три раза в выбранных по 10.2.4 условиях.

10.2.6 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента.

10.2.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков элемента на вольтамперных кривых увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальными.

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

10.2.8 Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС свинца по 10.1.6...10.1.8 три раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

10.2.9 Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой АС.

10.2.10 Выливают содержимое стаканчика.

10.2.11 Промывают стаканчик бидистиллированной водой, кварцевый стаканчик прокаливают.

10.2.12 Операции по 10.2.1 ... 10.2.11 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10.2.13 Оформление результатов измерения

При выполнении измерений по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий измерений в рабочем журнале и регистрация вольтамперограмм на ленте самописца с указанием пробы и условий измерений.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемого элемента, расчет массовой концентрации элемента в пробе (мг/дм^3) проводят следующим образом:

11.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

11.1.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее арифметическое (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм раствора пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС соответствующего элемента, получают значение I_2.

11.1.2 Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пробы} \cdot V_{ал}}, \text{ где} \qquad (1)$$

X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси свинца, из которого делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки АС свинца см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока элемента в анализируемой пробе, А;

I_2 - величина максимального анодного тока элемента в пробе с до-

бавкой АС, А;

$V_{пробы}$ - объем пробы анализируемого объекта, $см^3$;

$V_{мин}$ - общий объем минерализата, $см^3$;

$V_{ал}$ – объем аликвоты пробы, взятой для анализа, $см^3$.

11.1.3 Вычисления проводят по 11.1.2. для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X1 и X2

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 4А.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, $мг/дм^3$	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), $r*$
Свинец	От 0,01 до 0,03 включ.	$0{,}17 \cdot \overline{X}$	$0{,}22 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,03 до 0,1 включ.	$0{,}11 \cdot \overline{X}$	$0{,}14 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,1 до 20,0 включ.	$0{,}08 \cdot \overline{X}$	$0{,}11 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше 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 4 А.

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 В.2 приложения В настоящего документа на методику.

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

11.3 Оформление результатов измерений

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

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

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

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

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

$\pm\ \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории;

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

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (4)$$

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

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

$$\Delta_{Л} = 0,84 \cdot \Delta \qquad (5)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 13.3 и 13.4 настоящего документа.

Раздел 11 (Измененная редакция, Изм.№1)
Таблица 4 А (Введена дополнительно, Изм. №1)
Раздел 12 (Исключен, Изм. №1)
Таблицы 4, 5 (Исключены, Изм. №1)

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 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).

13.2 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 или по приложению В настоящего документа на методику.

13.3 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.

13.4 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.

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

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 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 А, 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 5А.

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

Таблица 5А - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Свинец	От 0,01 до 0,03 включ.	$0{,}22 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,03 до 0,1 включ.	$0{,}14 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,1 до 20,0 включ.	$0{,}11 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

13, 14 (Введен дополнительно, Изм. №1)
Таблицы 4 А, 5 А (Введены дополнительно, Изм. №1)

Приложение А

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА СТА

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

Для определения концентрации свинца из команды «Выбор» загружают файл «ТМВ» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">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">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>300 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
200 2 : +0,100</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>10 – 120</td><td>-0,900</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</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>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая – Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элемента:
Элемент Pb
Потенциал -0,400
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

А.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания свинца

А.1.1 В прокаленные в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» кварцевые стаканчики вместимостью 10...20 $см^3$ с помощью пипетки вносят (8 ÷ 10) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 $см^3$ муравьиной кислоты концентрированной.

А.1.2 Стаканчики с раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «Фон», нажимают команду «Пуск» (см. «Руководство пользователя»).

А.1.3 Снимают 5 вольтамперограмм, проводят их обработку («Удаление «выпадающих» кривых», «Усреднение» согласно «Руководства пользователя»).

А.1.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пика определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовал пик определяемого элемента (или был менее 0,1 мкА).

А.2 Анализ пробы на содержание свинца

А.2.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по А.1 Приложения А) с раствором фонового электролита вносят мерной пипеткой анализируемую пробу объемом 0,1 – 5,0 $см^3$, подготовленную по 9.5. настоящей методики.

А.2.2 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.

А.2.3 Запускают команду «Добавка» из колонки «Действия» (см. «Руководство пользователя»)

А.2.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

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

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

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по А.2.2 приложения А и по «Руководству пользователя».

В результате будут получены значения концентрации свинца в исходной пробе (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые можно просмотреть в таблице «Содержание» и занести в «Архив» (см. «Руководство пользователя»).

А.2.5 После измерения концентрации в пробах электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой. Стаканчики промывают по 9.2 методики.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

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

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

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

[8] МИ 2334-95 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[9] МИ 2335-95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

(Измененная редакция, Изм.№1)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

В.1 Общие положения

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

В.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [8]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

В.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.

В.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2| . \qquad (В.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r . \qquad (В.2)$$

В.2.3 Если условие (В.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.

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

В.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по В.1.2. Объем (масса) отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массе), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (массу) 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 $\overline{X_2}$.

В.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_Л = 0,84 \cdot R, \qquad (В.4)$$

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

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

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

$$R_{ЛК} \le R_Л. \qquad (В.5)$$

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

При невыполнении условия (В.5) измерения повторяют.

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

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

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

В.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ - 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 4 А.

$\overline{X}$ - 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 от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

В.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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 11.1.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд . \qquad \text{(В.8)}$$

При невыполнении условия (В.8) эксперимент повторяют.

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

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

В.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы анализируемых объектов 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.

В.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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad \text{(В.10)}$$

В.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К\,. \qquad \text{(В.11)}$$

При невыполнении условия (В.11) эксперимент повторяют.

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

Приложение В (Введено дополнительно, Изм.№1)

ИНСТРУКЦИЯ

выполнение измерений с использованием КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА (с программным обеспечением Windows) для определения массовой концентрации СВИНЦА

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

1 Подготовка электродов и стаканчиков

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 15 – 20 $см^3$.

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»**

<u>Создание новой методики</u> (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		Раз-вертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Ме-шалка
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	Эле-мент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,3** мА			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			
Окончание импульса	%			
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**			

Режим

Трасса	Раз-вертка	**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 10,0 – 12,0 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.

2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания 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, «Бензин свинец»).

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 для определения свинца в пробах бензина

Трасса

Комплекс СТА.lnk Методика						
Наименование [**Определение Pb в бензине**]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**300**	**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**	**10 - 120**	**-0,900**	Y		Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,600**			
Y	**Развертка**	**90 мВ/с**	**0,00**			

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 **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	**Pb**	**-0.400**	**100**	
2				

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Pb**	**30**		**28**
2				

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

Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по 1 Инструкции, 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 «Ф **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 разделу 1 Инструкции так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

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 разделу 2 Инструкции, **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 0,02 $см^3$ аттестованного раствора **свинца** концентрации 1,0 $мг/дм^3$.

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

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

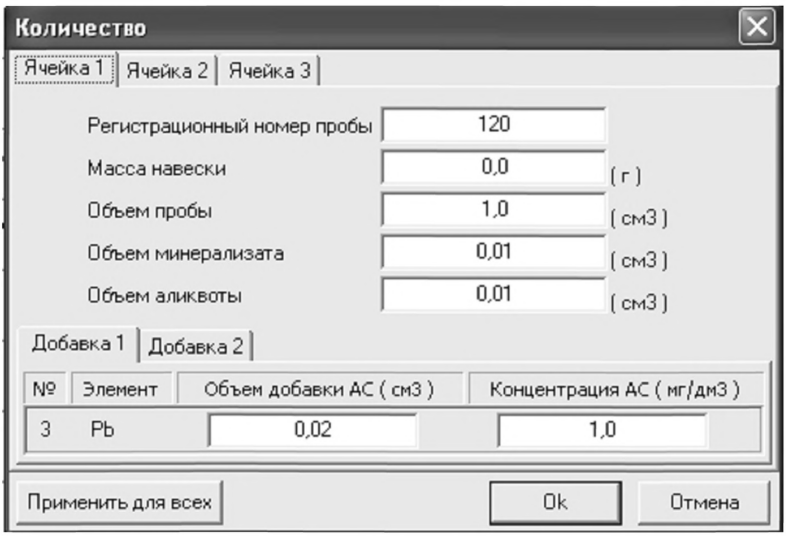
Запускают команду «П **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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 такую же добавку АС **свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3 объемом 0,02 см^3 .

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

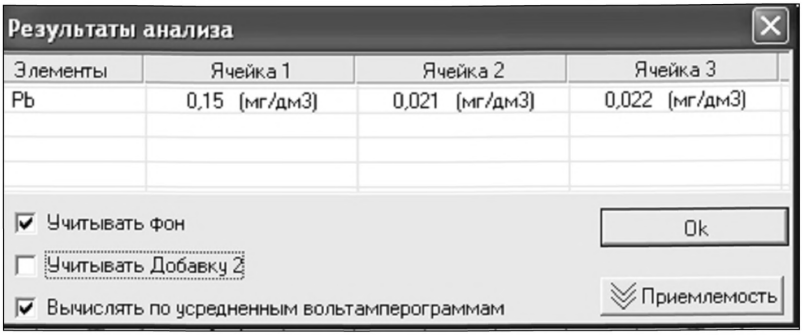


В трассе отключают выполнение этапа «Подготовка раствора».

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

***Расчет массовой концентрации элемента 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»



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 Анализ пробы на содержание свинца

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

В проверенные на чистоту стаканчики по разделу 2 Инструкции с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу «Подготовка проб» методики количественного химического анализа».

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 свинца 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 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).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Черемпей Е.Г. – н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

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

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

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»
(382-2) 563-860,
microlab@tpu.ru, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru