ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Табиғатты қорғау
АУЫЗ, ТАБИҒИ, ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА,
АҒЫН, ТАЗАРТЫЛҒАН АҒЫНДЫ СУЛАР
Таллий, селен және күмістің массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

Охрана природы
ВОДА ПИТЬЕВАЯ, ПРИРОДНАЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ,
СТОЧНАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ
Определение массовых концентраций таллия, селена и серебра методом инверсионной вольтамперометрии

ҚР СТ 2487-2014

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Табиғатты қорғау

АУЫЗ, ТАБИҒИ, ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА, АҒЫН, ТАЗАРТЫЛҒАН АҒЫНДЫ СУЛАР

Таллий, селен және күмістің массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

ҚР СТ 2487-2014

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны мен № 71 «Шикізат, материалдар, заттар мен құрылыстардың экологиялық қауіпсіздігі» стандарттау бойынша ТК **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ.**

2 Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитеті Төрағасының 10.10.2014 ж. № 207-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**.

3 Осы стандарт № 08 – 47/341 «Инверсиялық вольтамперметр әдісімен ауыз, минералды, табиғи және ағынды сулардағы селеннің салмақтық концентрациясын өлшеу әдістемесі (әдісі)» өлшеу әдістемесін, № 08 – 47/342 «Инверсиялық вольтамперметр әдісімен ауыз, минералды, табиғи және ағынды сулардағы күкірттің салмақтық концентрациясын өлшеу әдістемесі (әдісі)» өлшеу әдістемесін, № 08-47/350 «Инверсиялық вольтамперметр әдісімен топырақтағы таллийдің салмақтық концентрациясын өлшеу әдістемесі (әдісі)» өлшеу әдістемесін есепке ала отырып әзірленді,

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2021 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

5АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық көрсеткіштерінде жыл сайын, сондай-ақ мәтін өзгерістер мен түзетулер ай сайын басылатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жария етіледі. Осы стандартты қайта қарау (өзгертілу) жою жағдайында, тиісті хабарлар ай сайын басылатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жария етіледі.

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай және бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды.

Мазмұны

1	Қолданылу саласы	1
2	Нормативтік сілтемелер	1
3	Әдістің мәні	3
4	Сынамаларды іріктеу, консервациялау және сақтау	4
5	Қауіпсіздік талаптары, біліктілік талаптары мен өлшем жүргізу шарттары	4
6	Өлшеу құралдары, қосалқы жабдық, ыдыс, реактивтер мен материалдар	5
7	Өлшеуге дайындау	7
8	Өлшеу	13
9	Нәтижелерді есептеу және рәсімдеу	13
10	Өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру	14
11	Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу	15
12	Зертханада әдісті іске асыру кезіндегі өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау	16
13	Екі зертхана үшін өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру	16
14	Өлшеу дәлдігі көрсеткіштерінің сипаттамалары	17
	А қосымшасы (міндетті) Талдау шарасын жедел басқару алгоритмдері	18
	Б қосымшасы (ақпараттық) СТА вольтамперометрлік талдамалық кешенін пайдаланып селеннің массалық концентрациясын анықтауды орындау	21
	В қосымшасы (ақпараттық) СТА вольтамперометрлік талдамалық кешенін пайдаланып, күмістің массалық концентрациясын анықтауды орындау	26
	Г қосымшасы (ақпараттық) СТА вольтамперметрлік талдамалық кешенін пайдаланып талийдің массалық концентрациясын анықтауды орындау	31
	Библиография	36

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Табиғатты қорғау

АУЫЗ, ТАБИҒИ, ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА, АҒЫН, ТАЗАРТЫЛҒАН АҒЫНДЫ СУЛАР

Таллий, селен және күмістің массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

Енгізілген күні 2016-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт ауыз судағы, табиғи, технологиялық, ағынды және тазартылған ағынды судағы таллий, селен және күмістың салмақтық концентрациясын анықтаудың инверсиялық-волтамперметр әдісін (бұдан әрі ИВ) белгілейді.

Таллийдің 0,0005-тен 0,01 мг/дм^3 дейінгіні қоса, селеннің 0,0003-тен 0,1 мг/дм^3 дейінгі қоса, күкірттің 0,0001-ден 0,1 мг/дм^3 дейінгіні қоса салмақтық концентрациясының ауқымы.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет:

ГОСТ 8.315-97 Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

ГОСТ 12.1.019-79 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Электр қауіпсіздігі. Жалпы талаптар және қорғаныс түрлерінің номенклатурасы

ГОСТ 12.4.021-75 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Желдеткіш жүйелер. Жалпы талаптар

ГОСТ 17.1.5.04-81 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Табиғи су сынамаларын іріктеу, бастапқы өңдеу және сақтау құралдары мен құрылғылары. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 17.1.5.05-85 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Беткі және теніз сулары, мұздар мен атмосфералық жауын-шашын сынамалырн іріктеуге қойылатын жалпы талаптар

ГОСТ 1770-74 Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс. Цилиндрлер, өлшеуірлер, шыны сауыттар, шыны түтіктер. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 2156-76 Реактивтер. Қосқышқылды натрий. Техникалық шарттар

ГОСТ 2405-88 Манометрлер, вакуумметрлер, мановакуумметрлер, арын өлшегіштер, күш өлшегіштер мен күш-арын өлшегіштер. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 3760-79 Реактивтер. Су аммиагы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4165-78 Реактивтер. Күкірт қышқылды бессулы мыс (II). Техникалық шарттар

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4212-76 Реактивтер. Колориметриялық және нефелометриялық талдауға арналған ерітінділерді дайындау әдістері

ГОСТ 4234-77 Реактивтер. Хлорлы калий. Техникалық шарттар

ГОСТ 4461-77 Реактивтер. Азот қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4520-78 Реактивтер. Азот қышқылды 1-сулы сынап (II). Техникалық шарттар

Ресми басылым

ГОСТ 6709-72 Тазартылған су. Техникалық шарттар

ГОСТ 9293-74 Газ тәрізді және сұйық азот. Техникалық шарттар

ГОСТ 9736-91 Электр емес шамаларды өлшеуге арналған электрлік тура түрлендіргіш құралдары. Жалпы техникалық талаптар мен сынау әдістері

ГОСТ 10652-73 Реактивтер. Динатрий этилендиамин тұзы –N, N,N`,N`–2-сулы тетрасірке қышқылы (трилон Б). Техникалық шарттар

ГОСТ 10929-76 Реактивтер. Сутегі пероксиді. Техникалық шарттар

ГОСТ 11088-75 Реактивтер. 6-сулы магний нитрат. Техникалық шарттар

ГОСТ 11125-84 Реактивтер. Айрықша таза азот қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 12026-76 Зертханалық сүзгі қағаз. Техникалық шарттар.

ГОСТ 13861-89 Газ жалынды өңдеуге арналған редукторлар. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 14261-77 Айрықша таза тұз қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 14262-78 Айрықша таза күкірт қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 14919-83 Электрплиталар, электрплиткалар мен қуыратын тұрмыстық электр шкафтары. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 19790-74 Техникалық калий селитрасы (техникалық азот қышқылды калий). Техникалық шарттар

ГОСТ 19908-90 Отбақырлар, шыны аяқтар, стақандар, шыны сауыттар, құйғыштар, шыны түтіктер мен мөлдір кварц шыныдан жасалған ұштықтар. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 20490-75 Реактивтер. Марганец қышқылды калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Типтері, негізгі параметрлер мен өлшемдер

ГОСТ 27384-2002 Су. Құрамы мен қасиеті көрсеткіштерінің қателік нормалары

ГОСТ 28165-89 Шыныдан жасалған құралдар мен аппараттар. Аквадистилляторлар. Буландырғыштар. Ректификациялық құрылғылар. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 28311-89 Медициналық зертханалық мөлшерлеуіштер. Жалпы техникалық талаптар мен сынау әдістері

ГОСТ 29169-91 Зертханалық шыны ыдыс. Бір белгілі тамшуыр

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градуирлеу тамшуыры. 1-бөлім. Жалпы талаптар

ГОСТ 31861-2012 Су. Сынамаларды іріктеуге қойылатын жалпы талаптар

ГОСТ 31862-2012 Ауыз су. Сынамаларды іріктеу

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Әдістер мен өлшеу нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы және дәлме-дәлдігі). 6-бөлім. Тәжірибедегі дәлдік мәндерін пайдалану

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдалану кезінде сілтемелік стандарттардың қолданысын ағымдағы жылдың жағдайы бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық көрсеткіш және ағымдағы жылда жарияланған ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық көрсеткіш бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылса (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдалану кезінде ауыстырылған (өзгертілген) құжатты басшылыққа алу керек. Егер сілтемелік құжат ауыстырусыз жойылса, оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

3 Әдістің мәні

Өлшеу әдісі алдын ала дайындағаннан кейін сынама ерітіндісінің ИВ-өлшемдерінде жүргізуге негізделген. ИВ әдісімен сынамаларды талдаудың жалпы сызбанұсқасы 1-суретте ұсынылған.



1-сурет. ИВ әдісімен сынамаларды талдаудың негізгі кезеңдері

3.1 Таллийді анықтау әдісінің мәні

Таллийдің салмақтық концентрациясын өлшеуді алдын ала сынама дайындаудан кейін сынаманы ерітіндіде инверсиялық вольтамперметр әдісімен орындайды.

Инверсиялық волтамперметр әдісінің принципі дайындалған сынама ерітіндісінен электродта белгілі элементті концентрациялау және кейін әлеуетті белгілі өлшеу режимінде концентратты электрмен еріту болып табылады.

Таллийдің салмақтық концентрациясын анықтауды берілген уақыт бойы минус 1,0 В тең берілген теріс әлеуетте сынап-графит электродта (СГЭ) таллий иондарының электролиздеу жолымен жүргізеді.

Электрод бетінен элементті электрмен еріту және талдамалық сигналдарды тіркеу үрдісін құралдың берілген сезгіштігінде хлоркүміс электродқа қатысты минус 0,90 В-дан минус 0,05 В-ға дейінгі жүйелік ауысатын әлеуетте жүргізеді. Максимал анод ток элементке тән белгілі әлеуетте тіркеледі және жүйелі концентрацияға байланысты болады.

3.2 Селенді анықтау әдісінің мәні

Селеннің салмақтық концентрациясын анықтау барысында осы сынамасының сандық химиялық талдауы Se (4+) түріндегі селен концентрациясын алдын ала дайындалған сынаманың ерітіндідегі катодты инверсиялық вольтамперметр әдісімен өлшеу болып табылады. Селеннің (4+) электрбелсенді түрін алу және сынама ұяқалпының органикалық құрамасын жою үшін алдын ала сынама дайындығын жүргізеді: әуелі селеннің барлық түрін селен (6+) дейін ылғалды күлдендіру және магний тұзымен шыңдау әдісімен қышқылдандырады да, кейін Se (6+)-дан Se (4+)-ке дейін концентрацияланған тұз қышқылының ерітіндісімен химиялық қалпына келтіреді.

Селеннің талдамалық сигналдарын (ең жоғарғы шектерін) алу үшін катод ИВ әдісінде селеннің (4+) электршоғырын аздап ерігіш қоспа түрінде жүргізеді – сынап-графит электродтағы мыс селенидасы (Cu_2Se), содан соң концентраттың катодты қалпына

келтіруін жүргізеді және ауыспалы әлеует беру кезінде ағымдағы токты өлшейді. Селеннің катодты ең жоғарғы нүктесінің әлеуеті минус 0,70 В тең.

3.3 Күмісті анықтау әдісінің мәні

ИВ-өлшемдері үшін электр белсенді түрі қышқылдану (1+) деңгейіндегі күміс болып табылады; электршоғырлану Ag(0) түріндегі графит электродында жүргізіледі; волтампер қисығындағы талдамалық сигналды электрхимиялық реакция Ag(0) → Ag(1+) нәтижесінде алады.

Сынаманы дайындауды азот қышқылының сынамасын (0,2 $см^3$ концентрацияланған азот қышқылы) қышқылдандыра отырып және 120 °С-ден 130 °С дейінгі температурада концентрациялық сутек тотығының бірнеше тапшысын қосумен су сынамасының белгілі көлемін булау арқылы жүргізіледі. Алынған органикалық емесе қалдықты аздаған концентрацияланған азот қышқылы көлемінде ерітіп, азотқышқылды калийдің бірнеше кристалын қосады да, белгіленген көлемге дейін (10 $см^3$) бидистильденген су араластырады. Талдау үшін барлық сынамаларды алады.

Алынған ерітіндіден Ag(+) электрхимиялық ұяшықта минус 0,5 В тең электролиз әлеуеті (Е) кезіндегі электролиздің берілген уақытын бойы графит электродында Ag(0) түрінде жиналады. Электрод бетінен электр ерігіштік үрдісті 0,8-ден 1,0 В дейінгі әлеуетке дейін оң тараптағы әлеуетті жүйелі өзгерту барысында жүргізеді. Күмістің анод ең жоғарғы нүктесінің әлеуеті күміс иондарымен кешен құрмайтын қышқылдар мен тұздар фонында 0,20-дан 0,30 В дейін аралықта болады.

3.4 Талданатын сынамалардағы металдардың салмақтық концентрацияларын аттестатталған қоспаларға (бұдан әрі АҚ) үстемелеу әдісі бойынша анықтайды.

4 Сынамаларды іріктеу, консервациялау және сақтау

Судың зерттелетін сынамасын іріктеуді (қажет болған жағдайда консервациялау және ақтау) ГОСТ 17.1.5.04, ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 бойынша жүргізеді.

5 Қауіпсіздік талаптары, біліктілік талаптары мен өлшем жүргізу шарттары

5.1 Жұмыстарды қауіпсіз жүргізу шарттары

5.1.1 Вольтамперметр талдауышымен, жылытқыш құралдармен және химиялық реактивтермен жұмыс істеуге құралдарды пайдалану жөніндегі нұсқаулықты, химиялық реактивтермен және химиялық ыдыспен жұмыс істеу ережелерін білетін персоналға рұқсат етіледі.

5.1.2 Химиялық реактивтермен (уытты, ащы және жеңіл тұтанатын заттармен) жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік техникасы бойынша талаптарды сақтау қажет.

5.1.3 Электр құрылғыларымен жұмыс істеу кезіндегі электр қауіпсіздігі ГОСТ 12.1.019-ға және құралдарды пайдалану жөніндегі нұсқаулыққа сәйкес келуге тиіс.

5.1.4 Зертхана жайы [1] бойынша өрт қауіпсіздігі талаптарына сай және [2] бойынша өрт сөндіру құралдары болуға тиіс.

5.1.5 Зертхана жайы ГОСТ 12.4.021-ге сәйкес тартып-соратын желдеткішпен жабдықталуға тиіс.

5.1.6 Ультракүлгін сәуле көзі сорып алатын шкафта болуға тиіс.

5.1.7 Ультракүлгін сәуле өткізбейтін қорғаныс көзілдірігінсіз немесе қорғаныс экранынсыз жұмыс істеуге тыйым салынады.

5.1.8 Өлшеуден кейін ерітінділер мен сынамаларды жоюды зертханада әзірленген ерітінділер мен сынамаларды жою жөніндегі нормативтік құжаттарға сәйкес жүргізеді.

5.2 Орындаушының біліктілігіне қойылатын талаптар

Өлшемдерді жүргізу және (немесе) олардың нәтижелерін өңдеуге химиялық зертханаларда жұмыс тәжірибесі бар, вольтамперметр талдауы техникасын білетін, өлшеу әдістемесін меңгерген және өлшемдерді жүргізу шарасын жедел бақылаудың қанағаттанарлық нәтижесін алған мамандарға рұқсат етіледі.

5.3 Өлшем жүргізу шарттар

Өлшемдер келесі зертханалық шарттарда жүргізіледі:

– қоршаған ауа температурасы	20 °С-ден 30 °С-ге дейін
– атмосфералық қысым	630-ден 800 мм сн.бағ. дейін (84,0-ден 106,7 кПа дейін);
– ауаның салыстырмалы ылғалдылығы	(55 ± 25) %;
– ауыспалы ток жиілігі	(50 ± 5) Гц;
– желідегі қуат көзінің кернеуі	(220 ± 22) В.

Ескертпе – Құралдарда өлшеуді орындауды оған арналған пайдалану нұсқаулығында ұсынылған жағдайларда жүргізуге рұқсат етіледі.

6 Өлшеу құралдары, қосалқы жабдық, ыдыс, реактивтер мен материалдар

6.1 Өлшеу құралдары

Вольтамперметр талдағыш (СТА типті немесе басқасы) жинау немесе деректерді өңдеу жүйесімен IBM-компьютермен үйлесімді немесе полярограф (ПУ-1 немесе басқасы). Талдағыш әдіс қателігінің сипаттамасына сәйкес келетін метрологиялық сипаттамаларды қамтамасыз етуге тиіс;

ГОСТ 24104 бойынша ± 0,0001 рұқсатты абсолютті ең үлкен қателік шегімен арнайы дәлдік класының таразысы;

ГОСТ 28311 бойынша 1,0 -ден 2,0 мкл дейінгі мөлшердегі және салыстырмалы қателігі 5 % аспайтын ДПВ-1-1-10, ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПВ-1-200-1000 типті мөлшерлеуіш.

Секундомер, 0,2 с секундтық шкаласының және 1 мин минуттық шкаласының бөлу бағасымен дәлдік класы 2, шекті қателігі: 10 мин-та ± 6 с, шекті қателігі 60 мин-та ± 1,8 с;

ГОСТ 28498 бойынша 0 °С-ден 50 °С дейінгі шекпен зертханалық термометр.

6.2 Қосалқы жабдық

Өлшеу қателігі ± 15 °С жұмыс температурасы 50 °С-ден 650 °С дейінгі ауқыммен сынаманы дайындау кешені («Темос-Экспресс») немесе ГОСТ 9736 бойынша муфельді пеш немесе ± 25 °С қателікпен 150 °С-ден 600 °С дейін берілген температуралық режимді ұстауын қамтамасыз ететін екі камералы зертханалық кедергілік электрпеш;

ГОСТ 13861 және ГОСТ 2405 бойынша (250 ± 1) атм. манометрлі редуктор;

ГОСТ 14919 бойынша жабық шиыршықты электр плиткасы;

ГОСТ 28165 бойынша АСД-4 тазартылған суға арналған аппарат;

ГОСТ 19908 бойынша сыйымдылығы 15-тен 20 $см^3$ дейінгі кварц шыныдан жасалған стақандар;

Отбақыр қысқаштары ОҚ;

Ұяшыққа газ тартуға арналған полиэтилен құбыршектері.

6.3 Ыдыс

ГОСТ 29227 бойынша сыйымдылығы 0,5; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ 2-ші дәлдік кластағы градуирленген зертханалық шыны өлшеуіш тамшуырлар;

ГОСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 25,0; 50,0 100,0, 1000 $см^3$ өлшеуіш шыны сауыт;

ГОСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 10,0 $см^3$ цилиндрлер немесе 10,0 және 15,0 $см^3$ өлшеуіш шыны түтіктер;

ГОСТ 25336 бойынша эксикатор.

6.4 Реактивтер мен материалдар

Таллий (ГСО 6081-91), селен (ГСО 6076-91, ГСО 7340-96), күміс (7779-2000), сынап (ГСО 7263-96), мыс (ГСО 7255-96, 7998-93) иондары ерітіндісі құрамының мемлекеттік стандартты үлгілері; ГОСТ 8.315 бойынша 1,0 мг/$см^3$ иондарының салмақтық үлесінің аттестатталған мәнімен және 1 % (Р = 0,95 кезінде) аттестатталған мәннің салыстырмалы қателігімен;

ГОСТ 14262 бойынша ай.т. концентрацияланған күкірт қышқылы;

ГОСТ 14261 бойынша ай.т. концентрацияланған тұз қышқылы;

ГОСТ 11125 бойынша ай.т. немесе ГОСТ 4461 бойынша х.т. концентрацияланған азот қышқылы;

ГОСТ 10929 бойынша х.т. сутегі пероксиді;

Бидистилденген су немесе күкірт қышқылымен және калий перманганатымен айдалған ГОСТ 6709 бойынша дистильденген су (0,5 $см^3$ концентрацияланған күкірт қышқылы және 3,0 $см^3$ 3 % - дық 1,0 $дм^3$ дистильденген суға калий перманганатының ерітіндісі);

ГОСТ 4234 бойынша х.т. хлорлы калий;

Динатрий этилендиамин тұзы –N, N, N`,N`–2-сулы тетрасірке қышқылы (трилон Б), ГОСТ 10652 бойынша х.т.;

ГОСТ 2156 бойынша екікөмірқышқылды натрий;

ГОСТ 20490 бойынша марганецқышқылды калий;

ГОСТ 11088 бойынша х.т. 6-сулы магний нитраты;

ГОСТ 3760 бойынша х.т. су аммиагы;

Қолданыстағы нормативтік техникалық құжаттама бойынша pH 1-ден 14-ке дейінгі индикаторлық әмбебап қағазы;

ГОСТ 12026 бойынша зертханалық сүзгі қағаз;

ГОСТ 4165 бойынша х.т. 5-сулы күкіртқышқылды мыс (II);

ГОСТ 4520 бойынша х.т. 1-сулы азотқышқылды сынап (II);

ГОСТ 19790 бойынша х.т. техникалық калий селитрасы (техникалық азотқышқылды калий);

ГОСТ 9293 бойынша 0,03 % аспайтын оттегі мөлшерімен газ тәрізді азот немесе басқа инертті газ (аргон, гелий).

Ескертпе

1 Басқа өлшеу құралдарын, жабдықтарын, аппаратураны, материалдарды, реактивтерді және жоғарыда көрсетілгенге ұқсас метрологиялық сипаттамаларды қамтамасыз ететін стандартты үлгілерді пайдалануға жол беріледі.

2 Барлық қолданылатын өлшеу құралдары типті бекіту немесе метрологиялық аттесттаттау, салыстырып тексеру мақсатында сыналуға тиіс, сынақ жабдығы өлшем бірлікті қамтамасыз ету саласындағы заңнамаға сәйкес аттестатталуға тиіс.

3 Қышқыл реактивтерінің сапасын бақылаудың теріс нәтижелері кезінде ГОСТ 28165 бойынша аппараттарды қолдану арқылы айдауға болады.

7 Өлшеуге дайындау

7.1 Құралды жұмысқа дайындау

Вольтамперметр талдауышын дайындау және тексеруді пайдалану жөніндегі нұсқаулыққа, сонымен қатар 1, 2 және 3-кестеге сәйкес жүргізеді.

1-кесте – Су сынамаларындағы таллийдің салмақтық концентрациясын анықтау кезінде құралдың беретін жұмыс режимдері

Құралдың жұмыс режимі	Жұмыс режимінің параметрлері
Өлшеу жүйесі	үшэлектродты
Электродтар: - жұмыс - салыстыру - қосалқы	 РГЭ ХСЭ ХСЭ
Қашау типі	импульсті
Электршоғырына арналған бағыттама кернеу, В	-1,0
в-а-қисығын тіркеудібастау әлеуеті, В	-0,9
Соңғы қашау кернеуі, В	-0,05
Электродты тазарту әлеуеті, В	-0,05
Электродты тазарту уақыты, с	30
Әлеуеттің жүйелік өзгерісінің жылдамдығы, мВ/с	110
Электролиз уақыты (сынамадағы жлемент мөлшеріне байланысты), с	60 - 120
Талдамалық жоғарғы нүкте әлеуеті, В (бағдарлы мән)	-0,50
Фондық электролит	10 - 12 см³ бидистилденген су + 0,4 см³ салмақтық концентрациясы 0,2 моль/дм³ трилон Б ерітіндісі + 0,025 см³ салмақтық концентрациясы 2 мг/дм³ сынап ерітіндісі

2-кесте – Су сынамаларындағы күмістің салмақтық концентрациясын анықтау кезінде құрал жұмысының беретін режимі

Құралдың жұмыс режимі	Жұмыс режимінің параметрлері
Күміс электршоғырына арналған бағыттағыш кернеу, В	-0,50
Вольтампер қисығын тіркеуді бастау әлеуеті, В	-0,20
Соңғы ұңғылау кернеуі, В	0,80
Әлеуеттің жүйелік өзгерісінің жылдамдығы, мВ/с	50
Электролиз уақыты (сынамадағы элемент мөлшеріне байланысты), с	60 - 180

3-кесте – Су сынамаларындағы селеннің салмақтық концентрациясын анықтау кезінде құрал жұмысының беретін режимі

Құралдың жұмыс режимі	Жұмыс режимінің параметрлері
Өлшеу жүйесі	үшэлектродты
Электродтар	жұмыс электрод – (СГЭ) режимінде алынған сынаппен модификацияланған графитті электрод; салыстыру электроды - 1 моль/дм³ концентрациялы калий хлориді ерітіндісіндегі хлоркүміс электрод (ХКЭ); қосалқы электрод – 1 моль/дм³ концентрациялы калий хлориді ерітіндісіндегі хлоркүміс электрод (ХКЭ)
Фон электролит	(2+) мыс және (2+) сынаптың жұмыс ерітінділерін қосумен тұз қышқылының ерітіндісі
Кернеуді өлшеу режимі	дифференциалдық-импульсті
Электршоғырына арналған бағыттаушы кернеу, В	-0,20
Вольтампер қисығын тіркеуді бастау әлеуеті, В	-0,20
Соңғы қашау кернеуі, В	-1,20
Әлеуеттің жүйелік өзгерісінің жылдамдығы, мВ/с	50 - 60
Электролиз уақыты, с	180 - 300*
* талданатын сынамадағы элемент мөлшеріне байланысты	

7.2 Зертханалық ыдысты дайындау

7.2.1 Жаңа зертханалық шыны ыдысты, мөлшерлеуіштердің аустырылатын ұштарын, тамшуырларды азот қышқылымен және 3 – 4 рет бидистилденген сумен жуады. Кварц стақандарды 5-тен 10 мин дейін күкірт қышқылында араластырылған қосымша қайнатады да, 10 мин дейін 500 °С-ден 600 °С дейінгі температурада муфельді пеште шыңдайды.

7.2.2 Пайдаланғаннан кейін стақандарды құрғақ ас тұзымен сүзгі қағазбен сүртіледі, сумен, азот қышқылымен және содан соң бидистильденген сумен шайылады, муфельді пеште немесе «Темос-экспресс» сынаманы дайындау кешенінде 10 мин дейін 500 °С-ден 550 °С дейін шыңдалады. Ауыспалы кварц стақандарды жабық калькамен немесе эксикаторда құрғақ күйінде сақтайды.

7.2.3 Талдауға арналған стақандардың тазалығын тексеруді фон электролитінің вольтамперограмманы тіркеу арқылы жүргізеді.

Тиімдісі фон электролиті ерітіндісіндегі элементтердің талдамалық сигналдары өлшеу кезінде қолданылатын максимал жиналу уақыты кезінде нөлге тең немесе жуық кездегі осындай реактивтер сапасы мен ыдыс тазалығы болып табылады.

7.3 Электродтарды дайындау және сақтау

7.3.1 Индикатор графитті электродты дайындау

Графит электрод (бұдан әрі - ГЭ) жұмыс бетінің диаметрі 3-тен 5 мм дейінгі диаметрмен, түрлі заттармен сіңірілген графит өзекшеден дайындалған бүйіргі графит электродты білдіреді. ГЭ тефлон корпусқа орналастырылды, онда құралға ГЭ қосуға арналған токөткізгіш байланысы бар.

Жұмысты бастамас бұрын ГЭ қағаз сүлгіде мұқият өңдейді және бидистильденген сумен шаяды.

ГЭ талдауын жүргізген соң құрғақ күйде сақтайды.

7.3.2 Селенді анықтауға арналған арналған индикаторлы сынам-графитті электродты дайындау

Сынап-графит электрод (бұдан әрі СГЭ) талдау үрдісінде тікелей қабыршақ сынапқа жағумен бүйіргі графит электродын білдіреді. Бүйіргі графит электродын жұмыс бетінің диаметрі 3 мм графит өзекшенің түрлі заттары сіңірумен дайындайды.

СГЭ алу үшін графит электродтың жұмыс бетін алдын ала сүзгіде жылтыратады. Жұмыс істейтін бетті бидистильденген сумен шаяды да, фон электролит ерітіндісіне салады (0,6-дан 0,8 моль/дм^3 дейінгі молярлық концентрацияның 10 см^3 тұз қышқылы), салмақтық концентрациясы 100 мг/дм^3 (2+) сынап иондарының 0,3 см^3 жұмыс ерітіндісін және салмақтық концентрациясы 100 мг/дм^3 (2+) мыс иондарының 0,2 см^3 жұмыс ерітіндісін қосады. Электролизді үшэлектродты ұяшықта Б қосымшасы бойынша вольтамперметрмен өлшеу процесінде жүргізеді.

Талдау аяқталған соң және жұмысты бастамас бұрын (кейінгі күндері) электродтың жұмыс істейтін бетін сүзгі қағазда өңдейді де, бидистильденген сумен жуады. Электродтарды құрғақ күйінде сақтайды.

7.3.3 Таллийді анықтауға арналған индикаторлы сынап-графитті электродты дайындау

Сынап қабыршағын тура өлшеу үрдісінде жағады, ол үшін графит электродтың жұмыс бетін алдын ала сүзгіде қырнап, бидистильденген сумен жуады да, сынап иондарының жұмыс ерітіндісін қосумен трифлон Б ерітіндісінде электролиздейді.

Сынаптың жұқа қабыршағы өлшеу үрдісінде таллий иондарымен бірге анықталатын ерітіндіден сынап иондарын электролиздеу жолымен алынады.

СГЭ талдауларын жүргізген соң құрғақ күйде сақтайды.

7.3.4 Салыстыру электроды мен қосалқы электрод жұмысына дайындау

Салыстыру электроды және қосалқы электрод ретінде хлоркүкірт электродтарын (бұдан әрі ХКЭ) пайдаланады

ХКЭ жартылай өтпейтін тығынды тефлон корпусқа орналастырылған күміс хлоридімен жабылған күміс сымнан жасалған шыршықты көрсетеді. Күміс сымдардың шетінің құралға қосуға арналған токөткізгіш байланысы бар. ХСЭ және қосалқы электродты 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлоридінің ерітіндісімен мөлшерлеуіштермен немесе шприцпен толтырады, тығынмен жабады да, әлеуеттің тепе-тең мәнін белгілеу үшін кемінде 2 сағ ұсстайды.

Электродтарды конценрациясы 1 моль/дм^3 кальций хлоридінің ерітіндісімен стақанда сақтайды. Электродтарды қажеттілігіне қарай (айына 1 рет) толтырады.

7.3.5 Электродтардың жұмысын 8-тарауға сәйкес тексереді.

7.4 Ерітінділерді дайындау

7.4.1 Таллий, селен және күміс 100 мг/дм³ салмақтық концентрациясының негізгі ерітіндісі (бұдан әрі НЕ) 0,1 г/дм³ = 100,0 мг/дм³ аттестатталған концентрация мәні бар таллий, селен және күміс иондарының су ерітінді құрамының мемлекеттік стандартты үлгісі (бұдан әрі – МСҮ) болып табылады. НЕ-ні МСҮ қолдану жөніндегі нұсқаулыққа сәйкес дайындайды.

Салмақтық концентрациясы 100 мг/дм³ негізгі ерітінділер 6 айға төзімді. НЕ қараңғы жерде сақтайды.

7.4.2 Салмақтық концентрация 10; 5 және 0,5 мг/дм³ жұмыс ерітінділері немесе АС-1, АС-2 және АС-3 топтамасының таллий АС сыйымдылығы 50 см³ бидистильденген сумен өлшейтін шыны сауыттарда тиісті араластырумен 4-кестеге сәйкес дайындайды.

4-кесте – Таллий АС дайындау

АС дайындауға арналған бастапқы ерітінді концентрациясы, мг/дм³	Іріктелетін көлемі, см³	Өлшеу ыдысының көлемі, см³	Ас дайындалған ерітіндісінің концентрациясы, мг/дм³	АС ерітіндісінің белгіленуі	Сақтау мерзімі, тәлік
100	5,0	50	10,0	АС-1	30
100	2,5	50	5,0	АС-2	30
10	2,5	50	0,5	АС-3	15

7.4.3 Салмақтық концентрация 10; 5 және 1 мг/дм³ жұмыс ерітінділері немесе АС-1, АС-2 және АС-3 топтамасының селен АС сыйымдылығы 25 см³ бидистильденген сумен өлшейтін шыны сауыттарда тиісті араластырумен 5-кестеге сәйкес дайындайды.

5-кесте – Селен АС дайындау

АС дайындауға арналған бастапқы ерітінді концентрациясы, мг/дм³	Іріктелетін көлемі, см³	Өлшеу ыдысының көлемі, см³	Ас дайындалған ерітіндісінің концентрациясы, мг/дм³	АС ерітіндісінің белгіленуі	Сақтау мерзімі, тәлік
100	2,50	25	10,0	АС-1	30
100	1,25	25	5,0	АС-2	15
10	2,50	25	1,0	АС-3	5

7.4.4 10,0; 5,0 және 2,5 мг/дм³ мөлшерімен жұмыс ерітінділері немесе АС-1, АС-2 және АС-3 топтамасының күміс АС сыйымдылығы 25 және 50 см³ бидистильденген сумен өлшейтін шыны сауыттарда тиісті араластырумен 6-кестеге сәйкес дайындайды.

6-кесте – Күміс АС дайындау

АС дайындауға арналған бастапқы ерітінді концентрациясы, мг/дм³	Іріктелетін көлемі, см³	Өлшеу ыдысының көлемі, см³	Ас дайындалған ерітіндісінің концентрациясы, мг/дм³	АС ерітіндісінің белгіленуі	Сақтау мерзімі, тәлік
100	2,5	25	10,0	АС-1	30
10	12,5	25	5,0	АС-2	15
10	12,5	50	2,5	АС-3	15

Ерітінділерді қараңғы жерлерде сақтайды.

Қайта дайындау кезінде ерітінділерді араластырады, шыны сауыттарды сумен шаймайды, тек сол концентрацияның жаңа дайындалған ерітіндісімен толтырады.

7.4.5 ГЭ электрхимиялық тазарту үшін мольдік концентрациясы 0,1 моль/дм^3 күкірт қышқылының ерітіндісін дайындау

Жартылай бидистильденген сумен толтырылған, сыйымдылығы 100 см^3 шыны сауытқа 0,5 см^3 концентрацияланған күкірт қышқылын енгізіп, араластырады да, белгіге дейін бидистильдендірілген су құяды.

7.4.6 Мольдік концентрациясы 1 моль/дм^3 калий хлоридінің ерітіндісін дайындайды

Салмағы (7,46 ± 0,01) г калий хлоридінің өлшендісін сыйымдылығы 100 см^3 шыны сауытқа енгізеді де, аздаған мөлшердегі бидистильденген суды белгіге дейін жеткізеді.

7.4.7 Мольдік концентрациясы 1 моль/дм^3 азотқышқыл калий ерітіндісін (фон электролитінің ерітіндісін) дайындайды.

Салмағы (25,0 ± 0,01) г азотқышқылды калий өлшендісін сыйымдылығы 250 см^3 шыны сауытқа орналастырады да, аздаған бидистильденген су мөлшерін ерітіп, араластырады да, көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

7.4.8 Салмақтық концентрациясы 100 мг/дм^3 селен (2+) сынаптың жұмыс ерітіндісін дайындау

Бидистильденген сумен жартылай толтырылған салмақтық концентрациясы 1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3) (2+) 5 см^3 сынап ерітіндісін және 0,5 см^3 конценрациялық азот қышқылын сыйымдылығы 50 см^3 өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

7.4.9 Таллийді анықтауға арналған салмақтық концентрациясы 2 мг/дм^3 сынап ерітіндісін дайындау

1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1 000 мг/дм^3) сынаптың салмақтық концентрациясының аттестатталған сәні бар МСУ ампуласын ашады

Бидистильденген сумен жартылай толтырылған салмақтық концентрациясы 1000 мг/дм^3 0,2 см^3 сынап ерітіндісін сыйымдылығы 100 см^3 өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауыттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

7.4.10 Салмақтық концентрациясы 100 мг/дм^3 (2+) мыстың жұмыс ерітіндісін дайындау

Бидистильденген сумен жартылай толтырылған салмақтық концентрациясы 1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1000 мг/дм^3) (2+) 5 см^3 мыс ерітіндісін және 0,5 см^3 конценрациялық азот қышқылын сыйымдылығы 50 см^3 өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауыттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

100 мг/дм^3 концентрациялы (2+) мыстың жұмыс ерітіндісі 6 ай бойы тұрақты.

7.4.11 Мольдік концентрациясы 0,6 моль/дм^3 тұз қышқылының ерітіндісін дайындау

Бидистильденген сумен жартылай толтырылған салмақтық концентрациясы 6,6 см^3 концентрацияланған тұз қышқылын сыйымдылығы 100 см^3 өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауыттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

7.4.12 Мольдік концентрациясы 0,2 моль/дм^3 трилон Б ерітіндісін дайындау екі тәсілдің бірімен дайындалады:

1) Салмағы (37,20 ± 0,01) г трилон Б стандарт-титрінің (фиксаналының) өлшендісін бидистильденген сумен жартылай толтырылған сыйымдылығы 500 см^3 өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауыттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

2) Салмағы (18,60 ± 0,01) г трилон Б өлшендісін бидистильденген сумен жартылай толтырылған сыйымдылығы 250 см³ өлшеуіш шыны сауытқа енгізіп, араластырады да, шыны сауыттағы көлемді бидистильденген су белгісіне дейін жеткізеді.

7.5 Сынамаларды іріктеу

Сынамаларды талдау үшін бір уақытта екі параллельді пайдаланады және бір резервтік сынаманы қолданады.

7.5.1 Таллийді анықтауға арналған сынамаларды дайындау

Көлемі 10-нен 15 см³ дейін (күтілетін концентрацияға байланысты) су сынамасын көлемі 20 см^3 таза кварц стақанға салады.

Сынамасы бар стақанды плиткаға немесе «Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешенге қойып, 125 °С-ден 130 °С дейін температураға дейін қыздырады да, құрғақ тұзға болғанша буландырады.

Стақанды «Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешеннен шығарады немесе плиткадан алады, бөлме температурасына дейін (20 °С-ден 30 °С-ге дейін) салқындатып, 0,6 см^3 концентрациялық азот қышқылы мен 0,4 см³ сутегі перекисін қосады. Содан соң Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешенге немесе муфельді пешке қайта қойып, құрғақ тұз болғанша 120 °С-ден 130 °С дейінгі температурада қыздырады.

Содан кейін стақанды шығарып, бөлме температурасына дейін (20 °С-ден 30 °С дейін) салқындатады. Стақанға 10-нан 12 см³ дейін бидистильденген суды қосады да, салмақтық концентрациясы 0,2 моль/дм³ трилон Б 0,4 см³ ерітіндісі мен салмақтық концентрациясы 2 мг/дм³ сынап ерітіндісін қосады.

7.5.2 Күмісті анықтауға арналған сынаманы дайындау

Тамшуырмен немесе мөлшерлеуішпен алынған, көлемі 10 см³ су сынамасын көлемі 20 см³ кварц стақанға салып, 0,1-ден 0,2 см³ дейін концентрациялық азот қышқылы мен 0,05 см³ сутегі пероксидін қосады да, 120 °С-ден 130 °С дейінгі температурада ылғалды шөгіндіге дейін плиткада немесе «Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешенде булайды. Қалдықты көлемі 10 см³ фон электр плитасында ерітеді.

Талдау үшін барлық дайындалған сынамаларды немесе сынамадағы күміс концентрациясына байланысты оның алеквотасын пайдаланады.

Су сынамасын талдау кезінде «бос» сынаманы жасау міндетті емес, өйткені күміс ластану сияқты реактивтерде де, суда да байқалмайды.

7.5.3 Селенді анықтауға арналған сынамаларды дайындау

Таза кварц стақандарға 5-тен 10 см^3 дейін талдамалы су құяды да, оған 0,5-тен 1,0 см^3 дейін концентрациялық азот қышқылы мен 0,5 см^3 сутегі пероксидін және 0,02 г магний азотқышқылын қосады.

Сынамалары бар стақандарды 90-нан 95 °С дейін плиткаға немесе «Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешенге орналастырады да, осы температурада ұстайды. Содан соң су сынамасын құрғақ қалдық қалғаншы 120-дан 125 °С дейінгі температурада булайды.

«Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешен немесе муфельді пеш температурасын (450 ± 10) °С дейін арттырады да, сынамалары бар стақандарды 30 мин бойы осы температурада шыңдайды. Шыңдағаннан кейін стақандардағы қалдықтарда қара қоспалар болмауға тиіс, керісінше жағдайда, азот қышқылы және сутек пероксидімен өңдеу операциясын қайталайды.

Бір түсті ақ қалдықты алған соң стақандарды салқындатады да, оларға 1,5 см^3 –тан концентрацияланған тұз қышқылын қосады. Стақандарды плиткаға немее «Темос-Экспресс» сынама дайындағыш кешенге 90°С температурада қайта қояды да, 30 мин бойы ((4+) селенге дейін (6+) селенді химиялық қайта қалпына келтіруді жүргізеді) булайды.

Содан соң стақанды суытып, 10 см³ бидистильденген суды, салмақтық

концентрациясы 100 мг/дм³ сынаптың (2+) 0,3 см^3 жұмыс ерітіндісін және салмақтық концентрациясы 100 мг/дм^3 мыстың (2+) 0,2 см³ жұмыс ерітіндісін қосады.

Талдау үшін барлық дайындалған сынаманы немесе сынамадағы селен аликвотасына байланысты оның аликвотасын пайдаланады.

Ескертпе

1 Сынама органикалық заттарының кедергі әсерлері сынаманы дайындау үрдісінде жойылады.

2 Егер сынамадағы элемент мөлшері анықталатын мөлшер ауқымының жоғарғы шегінен асатын болса, өлшеуге дайындалған сынаманы араластыруға немесе сынама көлемін азайтуға жол беріледі. Егер элемент мөлшері анықталатын мөлшер ауқымының төменгі шегінен асатын болса, талданатын сынаманың көбірек аликвотасын алуға немесе электршоғырлану уақытын арттыруға жол беріледі.

8 Өлшеу

Талдамалық вольтамперметр кешен «Пайдаланушы нұсқаулығына» немесе Б, В және Г қосымшасында келтірілген СТА кешенінің жұмыс мысалдарына сәйкес жұмысқа алдын ала дайындалуға тиіс.

Күмістің салмақтық концентрациясын анықтауға арналған ВА өлшемдерін орындау барысында мына операцияларды орындайды:

- 1, 2 және 3 кестеге сәйкес өлшеу параметрлерін белгілейді;
- құралға арналған нұсқауға сәйкес тазалыққа арналған электрхимиялық ұяшықты тексереді (электродтар, фондық электрплитаның ерітіндісі);
- вольтамперограмманы тіркейді – құралға арналған нұсқауға сәйкес дайындалған сынама ерітіндісіндегі құрауыштың талдамалық сигналы (I_1);
- вольтамперограмманы тіркейді – құралға арналған нұсқауға сәйкес АС құрауышының енгізілген қоспасы бар сынама ерітіндісіндегі құрауыштың талдамалық сигналы (I_2).

Құрауыштың талдамалық сигнал (ең жоғарғы нүкте) шамасы құрауыштың салмақтық концентрациясына пропорционал.

9 Нәтижелерді есептеу және рәсімдеу

Талданатын сынамадағы таллий, селен және күмістің салмақтық концентрациясын құралға программалық қамтамасыз ету арқылы есептейді.

Сынамадағы таллий, селен және күмістің салмақтық концентрациясын X, мг/дм^3 (1) формуласы бойынша есептейді:

$$X_{сынамада} = \frac{I_{сынама} \times C_{қоспа} \times V_{үстеме} \times V_{минерализдағыш}}{(I_{қоспалысынама} - I_{сынама}) \times V_{аликвота} \times M_{өлшенді}}, \quad (1)$$

Мұндағы $I_{сынама}$ – талий, селен және күмістің ең жоғарғы нүкте тогының биіктігі, сынама қисығында;

$C_{қоспа}$ - талий, селен және күмістің АС салмақтық концентрациясы, мг/дм^3;

$V_{қоспа}$ – қоспа көлемі, см^3;

$V_{минералдағыш}$ – минералдағыш көлемі, см^3;

$I_{қоспалы\ сынамалар}$ - талий, селен және күмістің АС қоспасымен ВА-сынама қисығына күмістің ең жоғарғы нүкте тогының биіктігі;

$V_{аликвоталар}$ – аликвота көлемі, см^3;

$M_{өлшенділер}$ – сынама көлемі, дм^3.

Есептеулерді әр екі параллель талданатын сынамадан X_1 және X_2 мәндерін ала отырып жүргізеді.

10 Өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру

10.1 Өлшеу нәтижелері ретінде $\overline{X}$ X_1 және X_2 қайталанғыштық жағдайында (параллель анықтау) алынған екі өлшеу нәтижесінің орташа арифметикалық мәні қабылданады, олар үшін (2) шарт орындалады:

$$\left|X_1 - X_2\right| \le 0{,}01 \times r \times \frac{X_{1_1} + X_2}{2}, \qquad (2)$$

мұндағы r – салыстырмалы бірліктерде көрсетілген қайталанғыштық шегі. Қайталанғыштық шегінің мәндері 7-кестеде келтірілген.

10.2 (2) шарты орындалмаған жағдайда қосымша тағы бір өлшеу нәтижесін алады. Өлшеу нәтижесі ретінде қайталанғыштық жағдайда алынған үш өлшеу нәтижесінің орташа арифметикалығы қабылданады, олар үшін (3) шарты орындалады:

$$\left|X_{\max} - X_{\min}\right| \le 0{,}01 \times CR_{0,95}(3) \times \frac{X_{1_1} + X_2 + X_3}{3}, \qquad (3)$$

мұндағы $CR_{0,95}(3)$ – сыни ауқым.

Сыни ауқым мәндері 7-кестеде келтірілген.

10.3 (3) шартын орындамаған жағдайда соңғы өлшеу нәтижесі ретінде қайталанғыштық жағдайларында (параллель анықтау) алынған үш өлшеу нәтижесінің орташасын қабылдайды. Қосымша (-) шартын орындамауға әкелетін себептерді анықтап, жояды.

10.4 Екі зертханада алынған өлшеу нәтижелері арасындағы айырмашылық (4) шартындағы жаңғыртушылық шегінен аспауға тиіс:

$$\left|\overline{X}_{1_1} - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \times R \times \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \qquad (4)$$

мұндағы $\overline{X}_1$ және $\overline{X}_2$ - түрлі зертханаларда алынған күмістің салмақтық концентрациясын өлшеу нәтижелері – қайталанғыштық жағдайларында алынған екі өлшеу нәтижесінің орташа арифметикалығы, олар үшін (2) шарты орындалады;

R – салыстырмалы бірліктерде көрсетілген жаңғыртушылық шегі. Жаңғыртушылық шегінің мәндері 7-кестеде келтірілген.

10.5 (4) шартын орындау барысында екі өлшеу нәтижесі де қолайлы және соңғы ретінде олардың орташа арифметикалық мәнін пайдалануға болады.

7-кесте – Р = 0,95 сенімділік ықтималдығы кезіндегі қайталанғыштық шегі, сыни ауқым және жаңғыртушылық шегінің мәндері

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм³	Қайталанғыштық шегі, r	Сыни ауқым, $CR_{0,95}(3)$	Жаңғыртушылық шегі, R
Таллий	0,0005-тен 0,01 дейін қоса	$0,34\times\overline{X}$	$0,40\times\overline{X}$	$0,50\times\overline{\overline{X}}$
Күміс	0,0001-ден 0,1 дейін қоса	$0,31\times\overline{X}$	$0,36\times\overline{X}$	$0,42\times\overline{\overline{X}}$
Селен	0,0003-тен 0,1 дейін қоса	$0,36\times\overline{X}$	$0,43\times\overline{X}$	$0,50\times\overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - элемент салмақтық концентрациясының параллель анықтау нәтижелерінің орта арифметикалық мәні $\overline{\overline{X}}$ - екі зертханада алынған талдау нәтижелерінің орта арифметикалық мәні				

11 Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу

11.1 Өлшеу нәтижесі, мг/дм^3, Р = 0,95 кезінде, мына түрде ұсынылады:

$\Delta_Л \le \Delta$ кезіндегі $\left(\overline{X}\pm\Delta\right)$ немесе $\left(\overline{X}\pm\Delta_Л\right)$,

мұндағы $\overline{X}$ – өлшеу нәтижесі;

$\Delta_Л$ – зертханада әдістемені іске асыру кезінде белгіленген өлшеу нәтижесі қателігі сипаттамасының мәндері;

Δ – (5) формуласы бойынша есептелетін өлшеу қателігі сипаттамасының мәндері:

$$\Delta = 0,01\times\delta\times\overline{X}, \qquad (5)$$

мұндағы δ - 8-кестеде келтірілген әдістеме дәлдік көрсеткішінің салыстырмалы мәні (қателік сипаттамалары).

8-кесте – Р = 0,95 сенімділік ықтималдығы кезіндегі әдістеме дәлдік көрсеткішінің салыстырмалы мәні

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм^3	Дәлдік көрсеткіші (әдістеме қателігі болатын шектер), δ^1, %
Таллий	0,0005-тен 0,01 дейін қоса	36
Селен	0,0003-тен 0,1 дейін қоса	40
Күміс	0,0001-ден 0,1 дейін қоса	29
δ^1 – k = 2 қамту коэффицентімен кеңейтілген салыстырмалы белгісіздікке сәйкес келеді		

11.2 Өлшеу нәтижесінің сандық мәні параллель анықтау нәтижелері қайталанғыштық шегінің мәні разрядының цифрымен аяқталуға тиіс. Қайталағыштық шегінің мәні екі таңбалы саннан аспауға тиіс.

12 Зертханада әдісті іске асыру кезіндегі өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау

12.1 Зертханада әдісті іске асыру кезіндегі өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау мыналарды қарастырады:

- талдау шарасын жедел бақылау (жеке алынған бақылау шарасын іске асыру кезіндегі талдау нәтижелерінің қателігін бағалау негізінде);
- талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау (зертхана ішіндегі дәлме-дәлдіктен, қателіктен орташа квадраттық ауытқу, қайталанғыштықтың орташа квадраттық ауытқу тұрақтылығын бақылау негізінде).

12.2 Талдау шарасын жедел бақылауды (өлшеуді):

- зертханаларда өлшеуді орындау әдісін енгізу кезінде;
- талдау үрдісінің тұрақтылығына әсер етуі мүмкін факторлар пайда болған кезде (мысалы, реактивтер топтамасын ауыстыру кезінде, құралды жөндегеннен кейін, талдаулар арасындағы уақыт аралығы ұзақ болған кезде және т.б.) жүргізеді.

Талдау шарасын жедел бақылауды жұмыс сынамаларын талдауға дайындығын тексеру мақсатында орындаушының өзі жүргізеді.

Талдау шарасының жедел бақылауын А қосымшасына сәйкес жүргізеді.

Талдау шарасын жедел бақылауды [4] бойынша немесе А қосымшасына сәйкес жүргізеді.

12.3 Талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау түрлерінің бірі төмендегілер арқылы жүзеге асырылатын бақылау карталарын пайдалана отырып зертханалар шегінде талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау болып табылады

- өлшеу нәтижелері қателігінің қажетті деңгейінде бақылау және ұстау жолымен;
- зертхана ішіндегі дәлме-дәлдіктің қажетті деңгейінде бақылау және ұстау жолымен;
- параллель анықтау нәтижелері қайталанғыштығының қажетті деңгейін бақылау және ұстау жолымен.

12.4 Зертхана шегінде алынатын өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бақылау шаралары мен кезеңділігін (тұрақтылықты бақылау) ГОСТ ИСО 5725-6 6-тармақ немесе [5] бойынша талаптарды есепке алу арқылы жүргізеді.

13 Екі зертхана үшін өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру

13.1 Жаңғыртушылық жағдайларында алынған өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеруді (екі зертханада, m = 2) ГОСТ ИСО 5725-6 талаптарын есепке ала отырып 3 - кестеге сәйкес жаңғыртушылық шегіне немесе ГОСТ ИСО 5725-6-ға сәйкес өлшеу нәтижелерінің екі орта арифметикалық нәтижесі үшін сыни түрлілікке қатысты жүргізеді.

Екі зертханада алынған өлшеу нәтижелері арасындағы айырмашылық жаңғыртушылық шегінен аспауға тиіс. Жаңғыртушылық шегінің мәні 7-кестеде келтірілген.

Осы шартты орындау кезінде екі нәтиже де қолайлы және соңғысы ретінде олардың жалпы орташа мәнін қолдануға болады.

Жаңғыртушылық шегі артқан жағдайда ГОСТ ИСО 5725-6-ға сәйкес өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын бағалау әдістерін қолдануға болады.

13.2 Екі зертхана арасындағы қарама-қарсылық рұқсатын ГОСТ ИСО 5725-6-ға сәйкес жүргізеді.

14 Өлшеу дәлдігі көрсеткіштерінің сипаттамалары

Вольтамперметр әдісімен су сынамасының талдауы кезіндегі таллий, селен және күмістің салмақтық концентрациясын өлшеу әдісі 9-кестеде келтірілген мәндерден аспайтын қателікпен өлшеу нәтижелерін алуды қамтамасыз етеді.

9-кесте – Өлшеу ауқымы, сенімділік ықтималдығы P = 0,95 кезіндегі дәлдік, қайталанғыштық және жаңғыртушылық көрсеткіштерінің салыстырмалы мәндері

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм^3	Қайталанғыштық көрсеткіші (ортаквадратты қайталағыштық ауытқуы), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Жаңғыртушылық көрсеткіші (ортаквадратты жаңғыртушылық ауытқуы), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %
Таллий	0,0005-тен 0,01 дейін қоса	12	18
Селен	0,0003-тен 0,1 дейін қоса	13	18
Күміс	0,0001-ден 0,1 дейін қоса	11	15

А қосымшасы
(міндетті)

Талдау шарасын жедел басқару алгоритмдері

А.1 Жалпы ережелер

А.1.1 Талдау шарасын жедел бақылауды бақылау құралдарын қолданумен жеке алынған бақылау шарасын іске асыру кезінде алынатын ақпарат негізінде тікелей орындаушы жүзеге асырады.

А.1.2 Бақылау құралдарының рөлін мыналар атқарады:

– бақылауға арналған үлгілер ([3] бойынша АС);

– белгілі құрауыштың белгілі қоспасымен жұмыс сынамалары;

– тұрақты құрамды жұмыс сынамалары.

А.1.3 Талдау шарасының жедел бақылау сызбанұсқасы мыналарды қарастырады:

– бақылау шарасын іске асыру;

– бақылау шарасының нәтижесін есептеу;

– бақылау нормативін есептеу;

– бақылау шарасының нәтижесін бақылау нормативімен салыстыру;

– бақылау нәтижелері бойынша шешім қабылдау.

А.2 Бақылау өлшемдері нәтижелерінің қайталанғыштығын жедел бақылау алгоритмі

А.2.1 Кез келген бақылау құралдарының екі параллель анықтау (А.1.2 бойынша) нәтижесін алады.

А.2.2 Екі параллель анықтау нәтижесін ала отырып, қайталанғыштықты бақылау сызбанұсқасын (А.1.3 бойынша) жүзеге асырады. Бақылау шарасының нәтижесі (А.1) тең:

$$r_K = |X_1 - X_2|, \qquad (А.1)$$

Қайталанғыштықты бақылау нормативі мәні 4-кестеде келтірілген, n=2 кезіндегі r қайталанғыштық шегіне тең. Нәтиже (А.2) шартын қанағаттандыруға тиіс:

$$r_K \le r, \qquad (А.2)$$

А.2.3 Егер (А.2) шарты орындалса, онда талдаудың бақылау шарасы нәтижесін екі параллель анықтау нәтижелерінен орта арифметикалық ретінде есептейді.

Егер $r_K > r$, онда қайта екі параллель анықтау нәтижесін ала отырып, бақылау шарасын қайталайды.

Талдау шарасының қайталанғыштық шегі қайта артқан жағдайда тоқтатады да, қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкеліп соқтыратын себептерді анықтайды.

А.3 Зертханаішілік дәлме-дәлдік жағдайларында талдау шараларын жедел бақылау алгоритмі

А.3.1 Осы шараны орындауға арналған үлгілер А.1.2 бойынша бақылау құралдары болып табылады. Бақылауға арналған іріктелген сынама көлемі өлшем жүргізу үшін қажетті қосарлы көлемге (салмаққа) сәйкес келуге тиіс.

Іріктелген көлем (салмақ) екі бөлікке бөлінеді де, зертханаішілік өте дәл болатын жағдайда және әртүрлі операторлар тарапынан, не әртүрлі уақытта, не әртүрлі өлшем құралдарын және т.б. пайдаланып, сынамаларды сақтау шарттары мен мерзімін сақтау

арқылы осы стандарттың талаптарына сәйкес талданады. Тиісінше $\overline{X_1}$ және $\overline{X_2}$, мг/дм³ алынады.

А.3.2 Бақылау шарасының нәтижесі (А.3) формула бойынша есептеледі:

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

Зертханаішілік дәлме-дәлдікті бақылау нормативі (А.4) формуласы бойынша есептеліп, белгіленеді:

$$R_Л = 0{,}84 \cdot R, \quad (А.4)$$

мұнда R – жаңғыру шегінің 4-кестеде берілген мәні;

$\overline{\overline{X}}$ – зертханаішілік (аралық) дәлме-дәлдік жағайында алынған нәтижелердің орташа арифметикалық мәні.

А.3.3 Зертхана ішінің дәлме-дәлдік жағдайында алынған нәтижелер ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), (А.5) шарттары кезінде қанағаттанарлық деп саналады:

$$R_{ЛК} \le R_Л, \quad (А.5)$$

А.3.4 (А.5) шарттары орындалған жағдайда жалпы орташа арифметикалық $\overline{\overline{X}}$ бақылау шарасының нәтижесі ретінде беріледі.

(А.5) шарттары орындалған жағдайда өлшеуді қайталайды.

(А.5) шарттары қайтадан орындалмаған жағдайда, қанағаттанарлықсыз нәтижелерге соқтырған себептер анықталып, олар жойылады.

А.4 Қоспа әдісті пайдаланып өлшеуді орындау шарасын бақылау алгоритмі

А.4.1 Өлшеуді орындау шараларын бақылауды орындаушы Кк жеке алынған бақылау шарасының нәтижесін Кд бақылау нормативімен салыстыру арқылы жасайды.

А.4.2 Кк бақылау шарасының нәтижесі (А.6) формуласымен есептеледі:

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

мұнда $\overline{X}'$ – белгілі қоспалы сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясының бақылау өлшеуінің нәтижесі – араларындағы айырмашылық r қайталану шегінен аспайтын параллел анықтамалардың екі нәтижесінің орташа арифметикалық мәні. r мәні 7-кестеде берілген.

$\overline{X}$ – қоспасыз сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясының бақылау өлшеуінің нәтижесі – араларындағы айырмашылық r қайталану шегінен аспайтын параллел анықтамалардың екі нәтижесінің орташа арифметикалық мәні. r мәні 7-кестеде берілген;

С – қоспа шамасы.

Ескертпе – Қоспа шамасы қосылмасыз сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясының 50 %-нан 150 % дейін құрауға тиіс.

А.4.3 Кд оперативтік бақылау нормативі (А.7) формуласымен есептеледі:

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

мұнда $\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – әдістемені іске асыру кезінде зертханада белгіленген, тиісінше қоспасыз сынамадағы және қоспалы сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясына сәйкес келетін өлшеу нәтижелерінің қателігі сипаттамасының мәндері.

А.4.4 Бақылау шарасының сапасы (А.8) шарттары орындалған жағдайда қанағаттанарлық деп танылады:

$$Кк \le Кд, \quad (А.8)$$

(А.8) шарттары орындалмаған жағдайда тәжірибе қайталанады.

(А.8) шарттары қайтадан орындалмаған жағдайда қанағаттанарлықсыз нәтижелерге соқтырған себептер анықталады.

А.5 Бақылауға арналған үлгілерді пайдаланып өлшеуді орындау шарасын жедел бақылау алгоритмі

А.5.1 Бақылауға арналған үлгілер ішіне бастапқы құрауыштың дәл концентрациясы енгізілген осы құрауыш болмауымен талданатын объектілердің жұмыс сынамалары болып табылады (аттестатталған сипаттама – С). С концентрацияның құрауышы сынама дайындау сатысына дейін сынамаға енгізіледі.

А.5.2 бақылауға арналған үлгілерді қолданып дәлдікті бақылау өткізу алгоритмі K – дәлдікті жедел бақылау нормативімен X – бақылауға арналған үлгіде аттестатталған сипаттаманы бақылау өлшеуі нәтижесі мен оның C – аттестталған мәні арасындағы айырмашылыққа тең $К_к$ бақылау шарасының нәтижесін салыстырудан тұрады.

Бақылау шарасының нәтижесі (А.9) формуласына тең:

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

К дәлдігін бақылау нормативі (А.10) формуласымен есеептеледі:

$$К = \Delta_{Л} = 0{,}84 \times \Delta, \quad (А.10)$$

А.5.3 Бақылау өлшеуінің дәлдігі (А.11) шарттары кезінде қанағарттанарлық деп танылады:

$$Кк \le К, \quad (А.11)$$

(А.11) шарттары орындалмаған жағдайда тәжірибе қайталанады.

(А.11) шарттары қайтадан орындалмаған жағдайда қанағаттанарлықсыз нәтижелерге соқтыратын себептер анықталады.

Б қосымшасы
(ақпараттық)

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешенін пайдаланып селеннің массалық концентрациясын анықтауды орындау

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешені осы вольтамперметрлік кешенге арналған Пайдаланушының нұсқауына сәйкес жұмысқа алдын ала дайындалуға тиіс.

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешені селенді анықтау үшін мынадай жабдық кешенінен тұруға тиіс:

- индикаторлық электрод (жұмыс) – графиттік, сынаппен түрлендірілген;
- салыстыру электроды – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- қосалқы электрод – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- сыйымдылығы 20-дан 25 см^3 дейінгі кварц шыныдан жасалған ауыстырмалы шағын стакандар;
- оттегіні ерітіндіден жою және оны араластыру үшін инертті газ жіберуге арналған ұшы тартылған тефлон түтік.

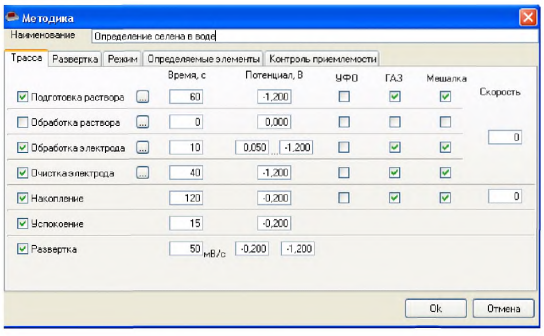
Б.1 Сынап-графит электродын дайындау, шағын стакандардың, фондық ерітіндінің және электродтардың таза екеніне тексеру

Сыйымдылығы 15-тен 20 см^3 дейін болатын үш таза шағын стаканға молярлық концентрациясы 0,6-дан 0,8 моль/дм^3 дейінгі тұз қышқылының 10 см^3 ерітіндісін, массалық концентрациясы 100 мг/дм^3 сынаптың (2+) 0,3 см^3 жұмыс ерітіндісін және массалық концентрациясы 100 мг/дм^3 мыстың (2+) 0,2 см^3 жұмыс ерітіндісін енгізеді.

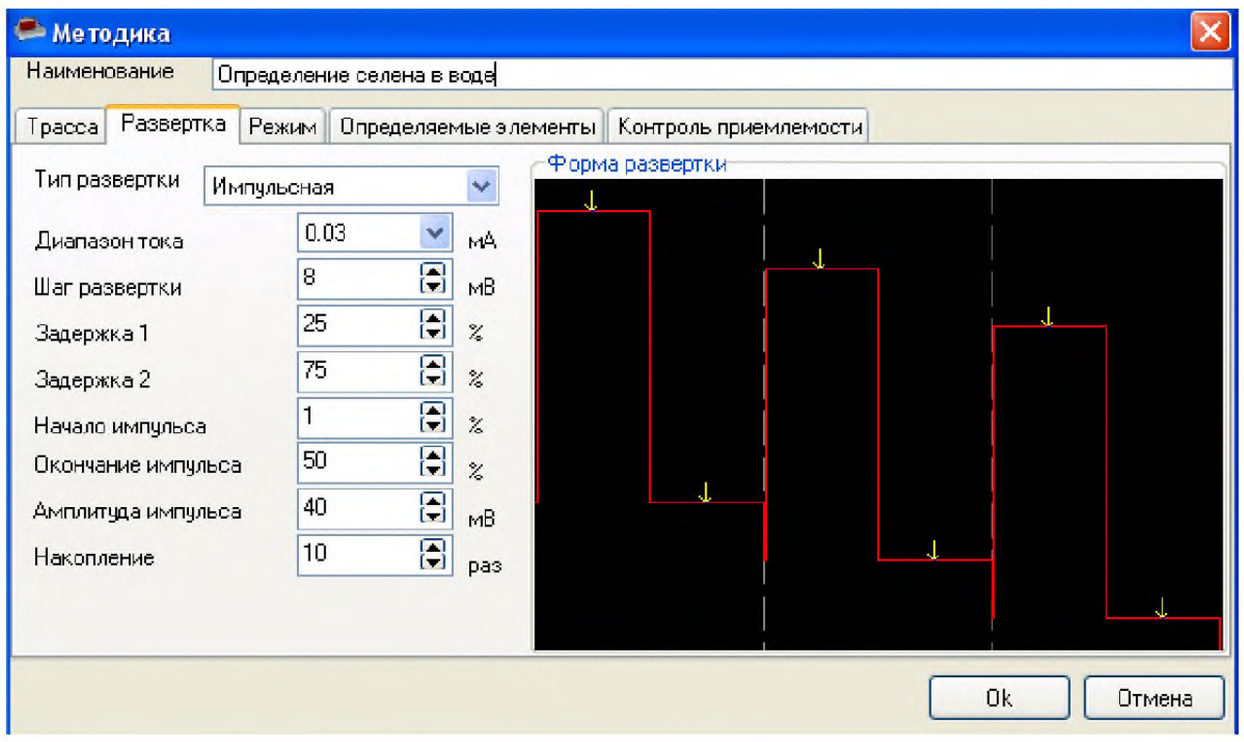
Стакандарды СТА талдағышының үш электр-химиялық ұяшаларының әрқайсысына салады. Ерітіндіге индикаторлық электродтарды (графитті), салыстыру электродтарын, қосалқы электродтарды, азот түтікшелерін салады да, оларды әрбір ұяшада құралдың тиісті қысқыларына қосады.

Алдын ала құрылған әдістеменің файлын жүктейді, басты мәзірден «Әдістеме / Ашу» деген тармақты таңдап алады немесе жаңа әдістеме құрады.

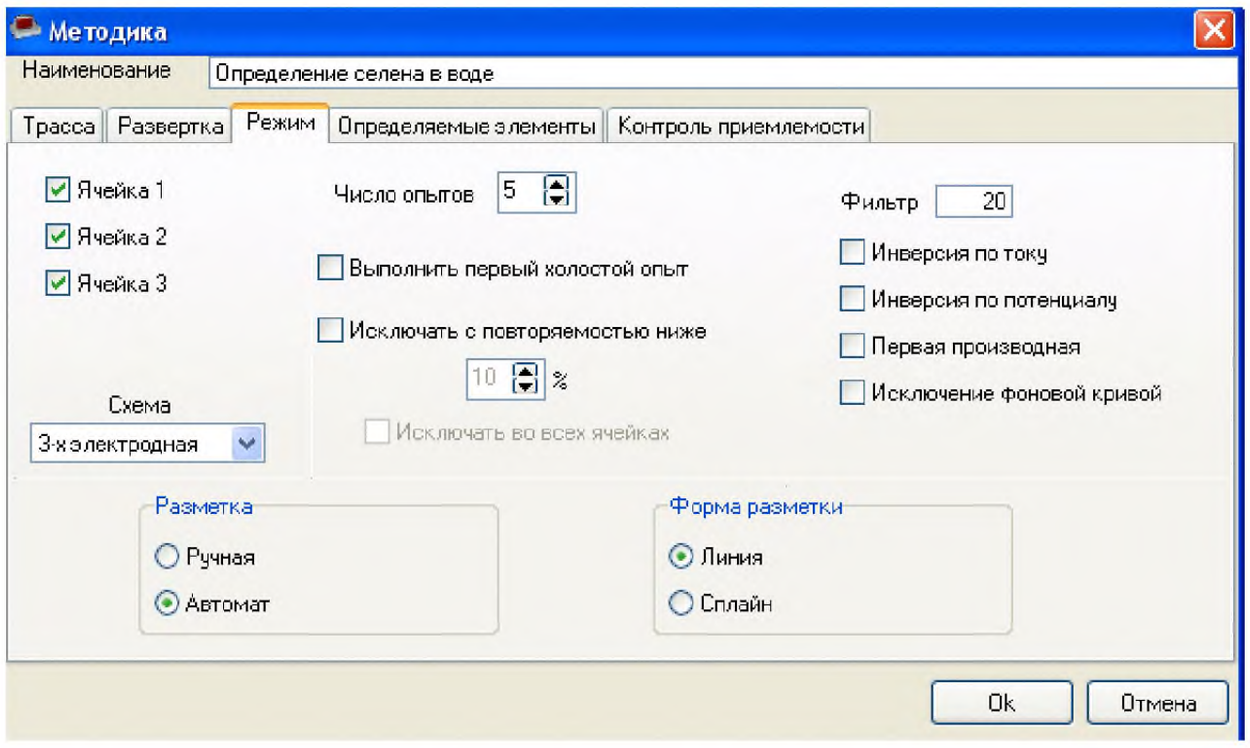
Жаңа әдістемені құру үшін басты мәзірден «Әдістеме / Жаңа әдістеме» деген тармақты таңдап алады және Б.1, Б.2, Б.3, Б.4, Б.5 суреттеріне сәйкес мынадай параметрлерді енгізеді.



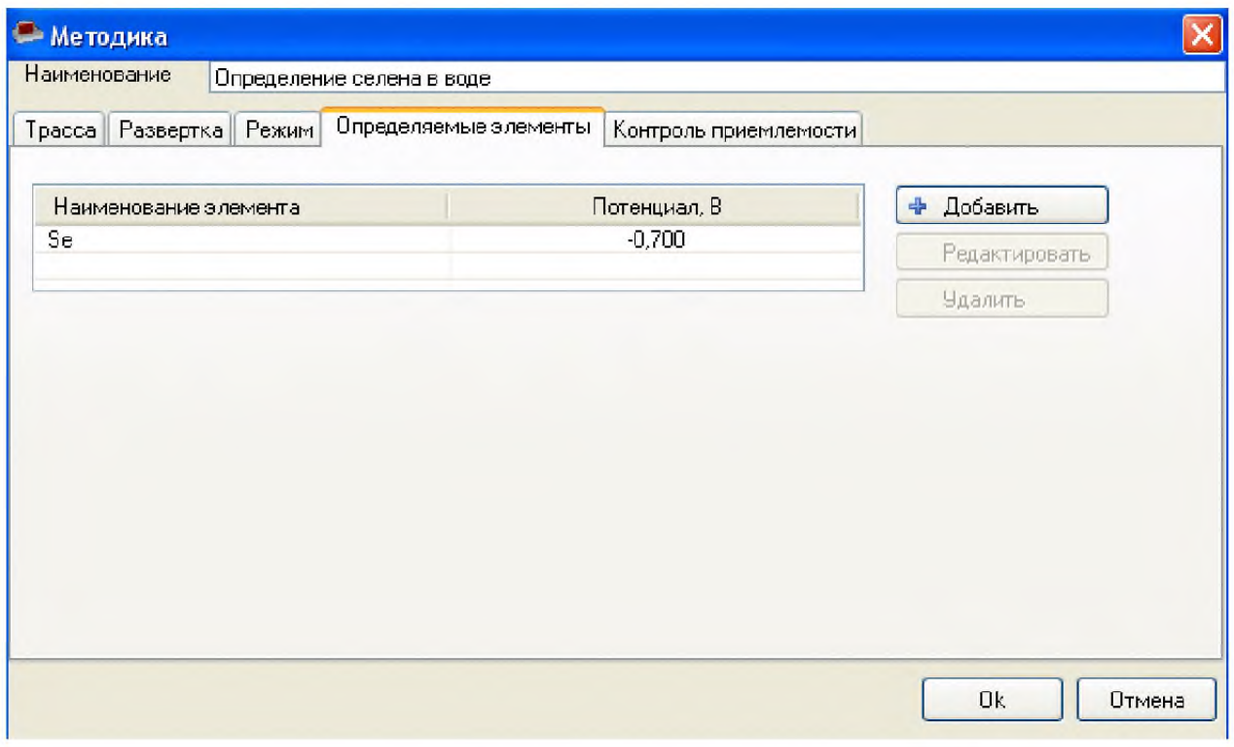
Б.1 суреті – Әдістеме



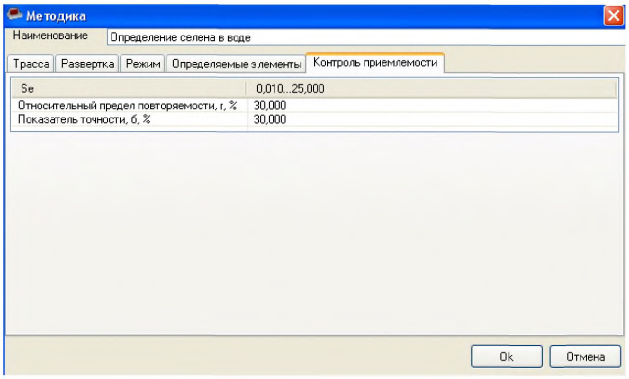
Б.2 суреті – Әдістеме



Б.3 суреті – Әдістеме



Б.4 суреті – Әдістеме



Б.5 суреті – Әдістеме

Не «Әдістемені сақтау» басты мәзірінің, не басқару панелінің командасында әдістемені сақтайды.

«Фонды талдау» командасын іске қоса отырып фонды өлшейді, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Биіктігі 0,001 мкА астам анықталатын элементтің ең жоғарғы нүктелері вольтамперлік қисықтарда болған жағдайда стакандардың ішіндегілерін төгеді, стакандар мен электродтарды таза фонда анықталатын элементтің ең жоғарғы нүктесі болмайтындай (немесе 0,001 мкА кем болатындай) етіп жуады.

Б.2 Селеннің бақылау сынамасы бойынша сынап-графит электроды жұмысын тексеру

Б.2.1 Фонды өлшеу

Таза стакандарға фон электролитін құяды және оны электр-химиялық ұяшаларға орналастырады. Электродтарды жібереді, «Фонды талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Б.2.2 Сынаманы талдау

Массалық концентрациясы 10 мг/дм^3 (АС-1) селеннің 0,02 см^3 аттестатталған қоспасын тазалығы тексерілген таза стакандарға салады. Алынған ерітінді сынама көлемі 10 см^3 болған кезде селен мөлшері 0,02 мг/дм^3 болатын бақылау сынамасы болып табылады.

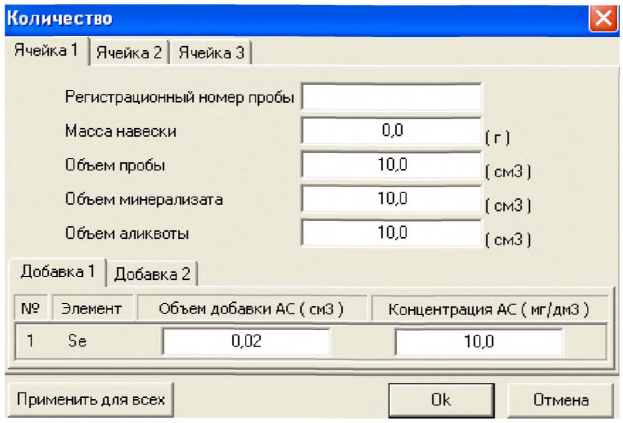
«Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Б.2.3 Қоспалы сынаманы өлшеу

Сынамасы бар стакандарға концентрациясы 10 мг/дм^3 (АС-1) көлемі 0,02 см^3 селеннің тағы бір қоспасын енгізеді, «Қоспаны талдау» командасын іске қосады. 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Б.2.4 Бақылау сынамасындағы селеннің массалық концентрациясын есептеу

Б.6 суретіне сәйкес «Саны» кестесін толтырады.



Б.6 суреті - Саны

«Концентрация» кестесіне өту үшін басқару панеліндегі басты терезедегі «Талдау нәтижесін қарау терезесі» батырмасын басады.

Егер алынған және енгізілген концентрациялар арасындағы айырмашылық 20 % аспаса, сынап-графит электродтары жұмысқа жарамды деп саналады. Осыдан кейін сынамаларды талдау кезінде осындай реттілікпен өлшеуге кіріседі.

Егер ұяшалардағы нәтижелер арасындағы айырмашылық 20 % астам құраса, сынап-графит электроды сүзгі қағазында қорғалады, бидистилденген сумен шайылады және операциялар қайталанады.

Селеннің бақылау сынамасымен ерітінділерді стакандарды төгіп тастайды; электродтарды шаяды; стакандарды жуады.

Б.2.5 Сигналдарды өлшеу нәтижелері. «Сигналдарды өлшеу нәітижелері» терезесінде вольтамперограммалардың барлық типтері үшін таңба нәтижелері бейнеленеді.

Б.3 Шынайы сынаманы селеннің мөлшеріне талдау кезінде өлшеу ИВ

Үш стаканда екі параллел және бір «қордағы» сынаманы өлшеуді бір мезгілде орындау ұсынылады.

Б.3.1 Фонды өлшеу

Таза стакандарға фон электролиті құйылады және электр-химиялық ұяшаларға салынады. Электродтарды түсіреді, «Фонды талдау» командасы іске қосылады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды. Стакандарды жинап алады.

Б.3.2 Сынамаларды өлшеу

Өлшеу үшін дайындалған, талданатын объект сынамасы салынған стакандар электр-химиялық ұяшаға салады, электродтарды түсіреді. «Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Б.3.3 Қоспалы сынаманы өлшеу

Тамшуырдың немесе мөлшерлегіштің көмегімен сынама салынған стакандарға вольтамперограммадағы ең жоғарғы нүктесінің биіктігі шамамен 2 есе ұлғаюы үшін сынамадағы селеннің болжалды концентрациясына байланысты массалық концентрациясы 10,0 мг/дм^3 (АС-1) селеннің немесе басқа АС аттестатталған қоспасын

0,02 $см^3$-ден қосады. «Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5-ке дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды өңдеуді орындайды.

«Сигналды өлшеу нәтижелерін қарау» терезесінен барлық 3 ұяшада (қоспадан кейін) вольтамперограммалардың барлық типтері үшін белгілеу нәтижелерін қарайды.

Б.3.4 Элементтің массалық концентрацияларын есептеу

Әрбір белсенді ұяша үшін «Саны» кестесінде мыналар көрсетіледі: сынаманың көлемі, минерализаттың көлемі, күлденген сынаманы ерітуге кеткен минерализат көлемі және талдауға дайындалған сынаманың аликвоталық бөлігінің көлемі. Басқару панеліндегі басты терезедегі «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

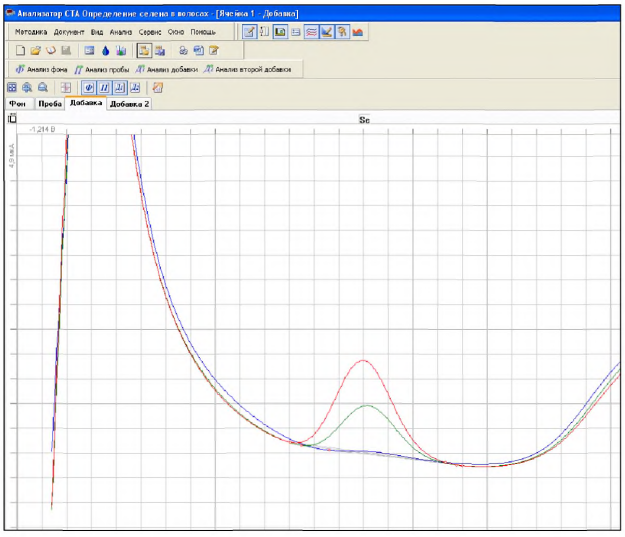
Параллель сынамаларды өлшеу нәтижелері қолайлы болған жағдайда «Қолайлы» батырмасын басады, талдау нәтижесі ретінде қабылданатын орташа арифметикалық мән есептеледі.

Б.3.5 Құжатты сақтау

Басқару панелінде құжатты сақтау үшін батырманы басады немесе басты мәзірден «Құжат / Мұрағатта сақтау» тармағын таңдайды.

Вольтамперлік қисықтарды басып шығару үшін батырманы басады немесе басты мәзірден «Құжат / Графиктерді басып шығару» тармағын таңдайды. Вольтамперлік қисықтардың мысалдары Б.7 суретінде көрсетілген.

Талдау нәтижесінің деректері есептің бар шаблоны бойынша Microsoft Word пішімінде хаттама түрінде басып шығарылады. Сондай-ақ есепті рәсімдеудің талап етілетін типі бойынша шаблонды құруға болады.



Б.7 суреті – Фон электролитінде, сынамада және селеннің АС қоспалы сынамасында селеннің талдамалық сигналдарын тіркеу кезіндегі вольтамперограмма

В қосымшасы
(ақпараттық)

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешенін пайдаланып, күмістің массалық концентрациясын анықтауды орындау

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешені осы вольтамперметрлік кешенге арналған «Пайдаланушының нұсқауына» сәйкес жұмысқа алдын ала дайын болуға тиіс.

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешені күмісті анықтау үшін мынадай жабдық кешенінен тұруға тиіс:

- индикаторлық электрод (жұмыс) – графиттік, сынаппен түрлендірілген;
- салыстыру электроды – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- қосалқы электрод – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- сыйымдылығы 20-дан 25 см^3 дейінгі кварц шыныдан жасалған шағын стакандар;
- оттегіні ерітіндіден жою және оны араластыру үшін инертті газ жіберуге арналған ұшы тартылған тефлон түтік.

В.1 Салыстыру электроды мен қосалқы электродты – хлор-күміс электродын (ХКЭ) жұмысқа дайындау

Күмісті анықтау үшін салыстыру электроды мен қосалқы электрод ретінде ХКЭ қызмет атқарады.

ХКЭ концентрациясы 1 моль/дм³ калий хлориді ерітіндісі толтырылған жартылай өткізгіш сынамасы бар корпусқа салынған, күміс хлоридімен қапталған, күміс сымнан жасалған шиыршықты білдіреді. Күміс сымның ұшында құралға бекітуге арналған ток жіберетін байланысы болады.

Электродтар молярлық концентрациясы 1 моль/дм³ калий хлориді ерітіндісімен толтырылады. Электродтарды молярлық концентрациясы 1 моль/дм³ калий хлориді ерітіндісінде сақтайды. Электродтарды толтыру қажеттілігіне қарай жасалады.

Ескертпе – Электродтың ішіндегі күміс сымдардың ашық түсті болғаны өте маңызды, егер беті қарайса, онда сымдарды аммиак ерітіндісінде жуады.

Хлор-күміс салыстыру электродынан және қосалқы электродтан күміс иондары әсерін екі қосылысты электродты пайдалана отырып, жояды. Екі қосылысты электрод: ішіне ширатылған сүзгіні (ұзындығы 0,5 см артық емес) сала отырып, электрод корпусын шамамен 2 тең бөлікке бөледі (корпус ортасы бойынша). Бірінші (жоғарғы) кеңістік 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлориді ерітіндісімен толтырылған, ширатылған күміс сымды токөткізгішпен қоса орнатады, ал екінші (төменгі) кеңістік калий хлориді ерітіндісімен (фон электролиті ерітіндісі) толтырылған және ширатылған сүзгімен жабады.

Талдау жасалғаннан кейін электродты калий нитраты ерітіндісіне батырып, сақтайды. Талданатын ерітіндіге батырар алдында электродты бидистилденген сумен мұқият шаяды.

В.2 Күміс концентрациясын анықтау кезінде стакандарды, фон электролитін және электродтарды таза екеніне тексеру

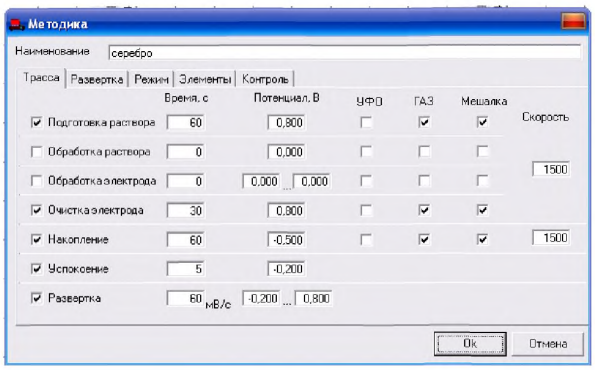
Фон электролитінің ерітіндісін сыйымдылығы 15-тен 20 см^3 дейін болатын кварц стаканға дайындайды. Азот қышқылымен қышқылдандырылған молярлық концентрациясы 1 моль/дм^3 калий нитратының 1 см^3 ерітіндісіне көлемі 10 см³ бидистилденген суды қосады.

В.2.1 Анықтау параметрлерін таңдау немесе құру

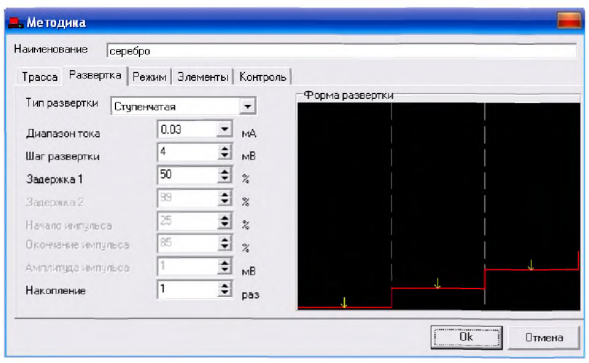
Стакандарды СТА талдағышының үш электр-химиялық ұяшаларының әрқайсысына салады. Ерітіндіге индикаторлық электродтарды (графитті), салыстыру электродтарын, қосалқы электродтарды, азот түтікшелерін салады да, оларды әрбір ұяшада құралдың тиісті қысқыларына қосады.

Бар әдістемені жүктеу үшін басты мәзірден «Әдістеме / Ашу» деген тармақты таңдап алады. Файлды таңдау терезесінен әдістеменің қажетті файлын таңдайды және «Файлды ашу» батырмасын басады.

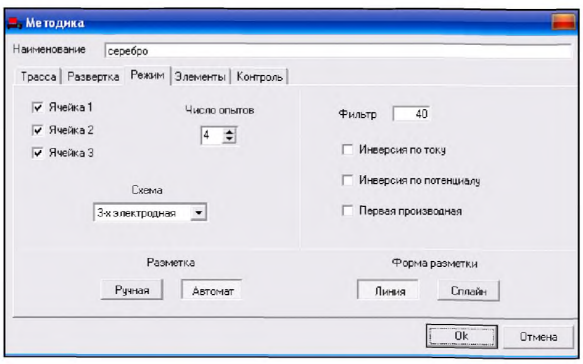
Жаңа әдістемені құру үшін басты мәзірден «Әдістеме / Жаңа әдістеме» деген тармақты таңдап алады. Редакциялау терезесіне В.1, В.2, В.3, В.4, В.5 суреттеріне сәйкес сандық химиялық талдау өткізу әдістемесі бойынша параметрлерді енгізеді.



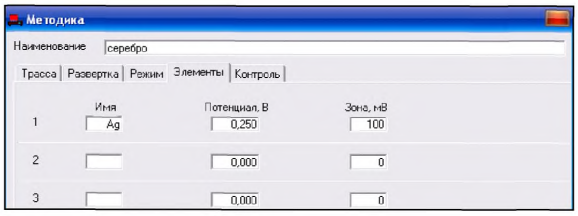
В.1 суреті – Әдістеме



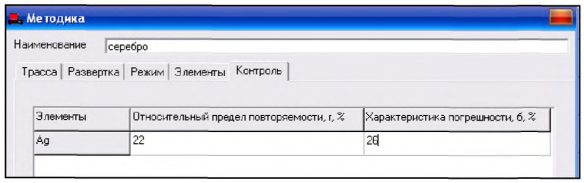
В.2 суреті – Әдістеме



В.3 суреті – Әдістеме



В.4 суреті – Әдістеме



В.5 суреті – Әдістеме

«Әдістемені сақтау» басты мәзірінің командасында немесе басқару панелінде (мысалы «Судағы күмісті анықтау») әдістемесін сақтайды.

В.2.2 Фонды өлшеу

Дайындалған сыйымдылығы 15-тен 20 $см^3$ дейінгі кварц стаканға азот қышқылымен қышқылдандырылған молярлық концентрациясы 1 моль/$дм^3$ калий нитратының 1 $см^3$ ерітіндісін енгізеді, көлемі 10 $см^3$ бидистилденген суды қосады.

«Фонды талдау» командасын іске қосады және 3 вольтамперограмманы шешіп алады.

Алынған вольтамперограммаларды таңбалау және «түсетін» қисықтарды жою орындалады.

Биіктігі 0,1 мкА артық анықталатын құрауыштың ең жоғары нүктелерінің вольтамперлік қисықтарда болған жағдайды стакандардың ішіндегісін төгеді, таза фонда анықталатын құрауыштың ең жоғары нүктелері болмауы (немесе 0,1 мкА кем болуы) үшін стакандар мен электродтарды жуады. Фонды өлшеу аяқталуы бойынша стакандардың ішіндегісін төкпейді.

В.2.3 Бақылау сынамасы бойынша графиттік электродтар жұмысын тексеру («енгізілді-табылды» әдісімен)

Жаңа ГЭ дайындағаннан кейін күмістің бақылау сынамалары бойынша электрод жұмысын тексереді.

Ол үшін мынадай операцияларды орындайды: көлемі 10 $см^3$ фон электролиттің тексерілген таза ерітіндісіне массалық концентрациясы 5 мг/$дм^3$ күмістің аттестатталған ерітіндісінің (АС-1) 0,02 $см^3$ енгізеді. Алынған ерітіндіде 0,01 мг/$дм^3$ күміс концентрациясы болады және ол күмістің бақылау сынамасы болып табылады.

«Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Әрбір стаканға массалық концентрациясы 5,0 мг/$дм^3$ көлемі 0,02 $см^3$ күмістің аттестталған ерітіндісінің тағы бір қоспасын енгізеді. «Қоспалы сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды өңдеуді орындайды.

«Сигналды өлшеу нәтижелерін қарау» терезесінен барлық 3 ұяшада вольтамперограммалардың барлық типтері үшін таңбалау нәтижелерін қарайды.

Күмістің массалық концентрацияларын есептейді: әрбір белсенді ұяша үшін «Саны» кестесінде сынаманың көлемі, сынаманы ерітуге жұмсалған минерализат көлемі және сынама талдауына дайындалған ликвота бөлігінің көлемі көрсетіледі.

Басқару панелінде басты терезеден «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады. Кестеде параллель сынамалардың бірі үшін күмістің массалық концентрацияларының мәндері берілген.

Параллел сынамаларды өлшеу нәтижелері талдау нәтижесі ретінде қабылданған орташа арифметикалық мән есептелген жағдайда, «Қолайлы» батырмасын басады.

Басқару панелінде басты терезеде «Концентрация» кестесіне өту үшін «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

Егер алынған және енгізілген концентрациялар арасындағы айырмашылық 30 % аспаса, графиттік электродтар жұмысқа жарамды деп саналады. Керісінше жағдайда графиттік электродтарды тексеруді тағы да қайталау керек.

В.3 Күміс мөлшеріне талдау үшін дайындалған сынаманы талдау

Үш стаканда екі параллел және бір қордағы сынаманы бір мезгілде талдау жүргізу ұсынылады.

В.3.1 Сынаманы талдау

Өлшеу үшін дайындалған сынамасы бар стакандарды электр-химиялық ұяшаға салады, электродтарды түсіреді.

«Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

В.3.2 Қоспаны енгізу

Тамшуырдың немесе мөлшерлегіштің көмегімен сынамасы бар стакандарға вольтамперограммадағы ең жоғары нүктелердің биіктігі шамамен 2 есе ұлғаятындай көлемде күмістің АС қоспасын енгізеді (мысалы, массалық концентрациясы 5 мг/дм³ күмістің 0,02 см³ аттестатталған ерітіндісі).

Қоспаны талданатын сынама көлемінің өзгеруінің алдын алу үшін шағын көлемде қосады. Белгілі концентрациялы АС ұсынылатын қоспалары В.1 кестесінде берілген.

В.1 кестесі – Күмістің мөлшері әртүрлі болған жағдайда суды талдаудың ұсынылған шарттары

Ag мөлшері, мг/дм³	Электролиз уақыты, с	Қоспасыз АС концентрациясы, мг/дм³	АС қоспасының ұсынылатын көлемі, см³
0,0001 – 0,0025	300 - 180	2,5	0,01
0,0025 – 0,01	180 - 120	2,5 – 5,0	0,01 – 0,02
0,01 – 0,1	120 - 60	10,0	0,01 – 0,05

Ескертпе – Егер сынамада күмістің үлкен мөлшері болса, онда күмістің ең жоғары нүктесінің пішіні бұзылады. Бұл жағдайда талданатын сынаманың көлемі 2 – 3 есе азаяды немесе дайындалған сынаманың аликвотасын алады. Соңғы жағдайда стаканға фонды қосады, таза екенін тексереді және фон ерітіндісіне дайындалған сынаманың аликвотасын енгізеді, содан кейін өлшеуді орындайды.

«Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

В.3.3 Күмістің массалық концентрациясын есептеу

Әрбір белсенді ұяша үшін «Саны» кестесінде мыналар көрсетіледі: сынаманың көлемі, сынаманы ерітуге жұмсалған минерализаттың көлемі және талдауға дайындалған сынаманың аликвоталық бөлігінің көлемі.

Басқару панеліндегі басты терезедегі «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады. Кестеде параллель сынамалардың әрқайсысы үшін күмістің массалық концентрацияларының мәндері берілген.

В.3.4 Қолайлылық

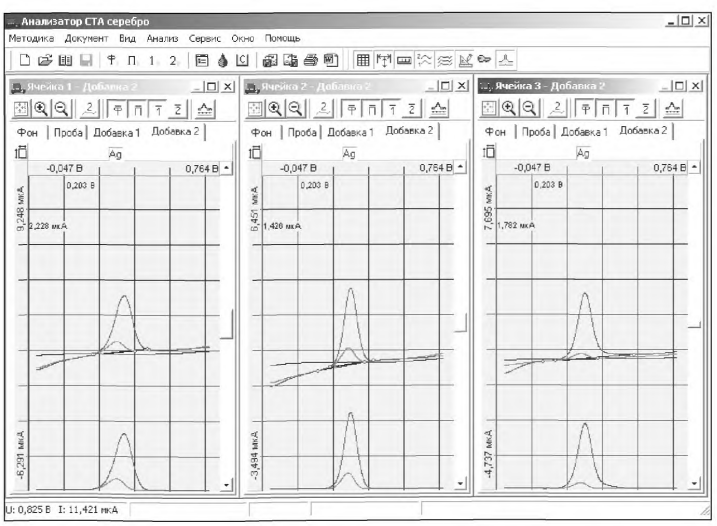
«Қолайлылық» батырмасын басады, параллел сынамаларды өлшеу нәтижелері қолайлы болған жағдайда, талдау нәтижесі ретінде қабылданатын орташа арифметикалық мән есептеледі.

В.3.5 Құжатты сақтау

Басқару панелінде құжатты сақтау үшін «Файлды мұрағатта сақтау» батырмасын басады немесе басты мәзірден «Құжат / Мұрағатта сақтау» тармағын таңдайды.

Вольтамперлік қисықтарды басып шығару үшін «Вольтамперограмма қисықтарын басып шығару» батырмасын басады немес басты мәзірден «Құжат / Графиктерді басып шығару» тармағын таңдайды. Вольтамперлік қисықтардың үлгісі В.6 суретінде көрсетілген.

Талдау нәтижесінің деректері есептің бар шаблоны бойынша Microsoft Word форматында хаттама түрінде басып шығарылады. Сондай-ақ есепті рәсімдеудің талап етілетін типі бойынша шаблонды құруға болады.



В.6 суреті – Күмістің массалық концентрациясын анықтау кезінде фон электролитінің, сынаманың және күмістің АС қоспалары бар сынаманың вольтамперограммалары

Г қосымшасы
(ақпараттық)

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешенін пайдаланып талийдің массалық концентрациясын анықтауды орындау

СТА вольтамперометрлік талдамалық кешені талийді анықтау үшін мынадай жабдық кешенінен тұруға тиіс:

- индикаторлық электрод (жұмыс) – графиттік, режимде алынған сынаппен түрлендірілген;
- салыстыру электроды – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- қосалқы электрод – хлор-күміс, кедергісі 3,0 кОм артық емес, 1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы калий хлориді ерітіндісі толтырылған;
- сыйымдылығы 20-дан 25 см^3 дейінгі кварц шыныдан жасалған ауыстырмалы шағын стакандар;
- оттегіні ерітіндіден жою және оны араластыру үшін инертті газ жіберуге арналған ұшы тартылған тефлон түтік.

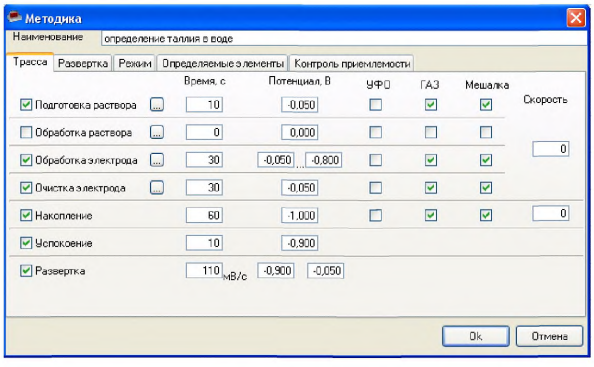
Г.1 Сынап-графит электродын дайындау, шағын стакандардың, фондық ерітіндінің және электродтардың таза екеніне тексеру

Сыйымдылығы 15-тен 20 см^3 дейін болатын үш таза шағын стаканға 10-нан 12 см^3 дейінгі бидистилденген суды, молярлық концентрациясы 0,2 моль/дм^3 Б трилонының 0,4 см^3 ерітіндісін және массалық концентрациясы 2 мг/дм^3 сынаптың 0,025 см^3 ерітіндісін енгізеді.

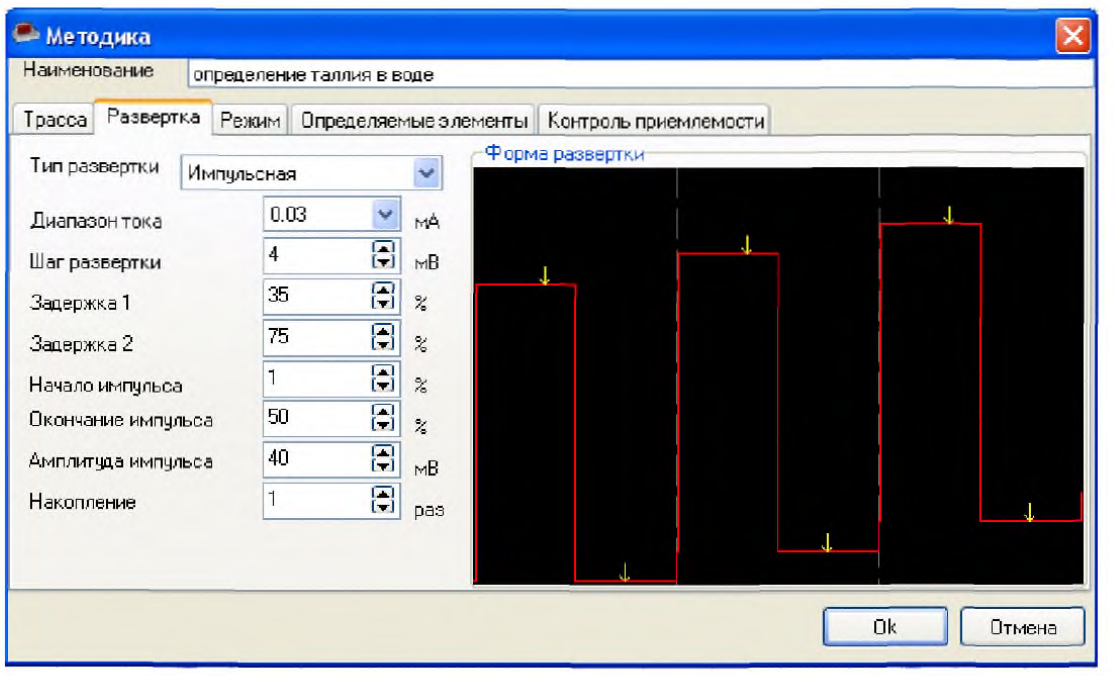
Стакандарды СТА талдағышының үш электр-химиялық ұяшаларының әрқайсысына салады. Ерітіндіге индикаторлық (графитті) электродтарды, салыстыру электродтарын, қосалқы электродтарды, азот түтікшелерін салады да, оларды әрбір ұяшадағы құралдың тиісті қысқыларына қосады.

Алдын ала құрылған әдістеменің файлын жүктейді, басты мәзірден «Әдістеме / Ашу» деген тармақты таңдап алады немесе жаңа әдістеме құрады.

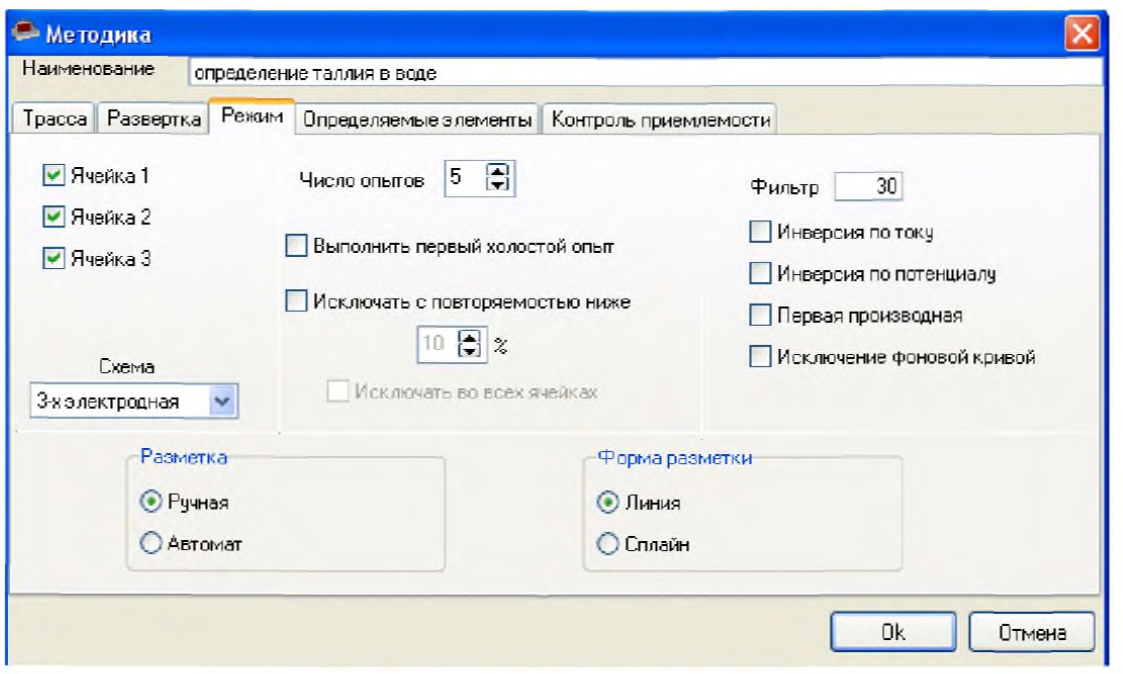
Жаңа әдістемені құру үшін басты мәзірден «Әдістеме / Жаңа әдістеме» деген тармақты таңдап алады және Г.1, Г.2, Г.3, Г.4 суреттеріне сәйкес мынадай параметрлерді енгізеді.



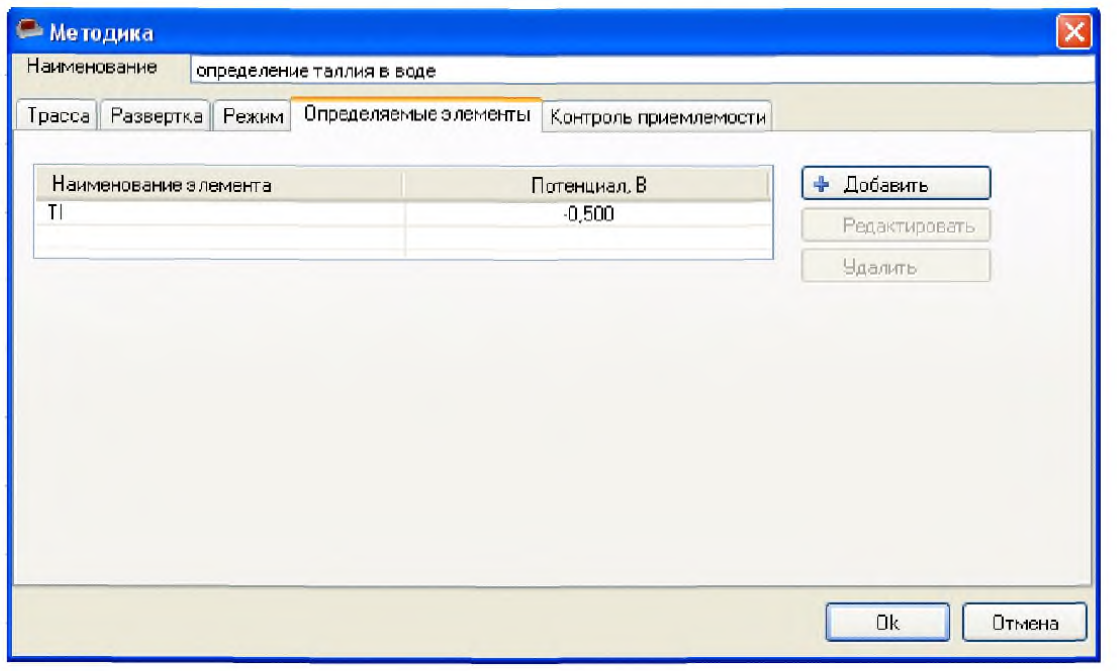
Г.1 суреті – Әдістеме



Г.2 суреті – Әдістеме



Г.3 суреті – Әдістеме



Г.4 суреті – Әдістеме

Не «Әдістемені сақтау» басты мәзірінің, не басқару панелінің командасында әдістемені сақтайды.

Г.1.2 Жуу

Үш стаканға 12-нан 15 см³ дейінгі бидистилденген суды құяды, электр-химиялық ұяшаға орналастырады, газ беру ұяшасының басқару пернетақтасында «Газ» батырмасын басады «Меш» араластырады, 5 с-тан 10 с дейін ұстайды және бидистилденген судың жаңа үлесіне стакандардағы суды ауыстырады. Шараны 3 реттен 4 ретке дейін қайталайды.

Г.1.3 Фонды өлшеу

«Фонды талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды өңдеуді орындайды.

Биіктігі 0,001 мкА артық элементтің ең жоғарғы нүктелері вольтамперлік қисықтарда болған жағдайда, стакандардың ішіндегісін төгеді, таза фонда анықталатын элементтің ең жоғары нүктелері болмауы (немесе 0,001 мкА кем болуы) үшін стакандар мен электродтарды жуады.

Г.2 Таллийдің бақылау сынамасында сынап-графит электродының жұмысын тексеру

Г.2.1 Фонды өлшеу

Таза стакандарға фон электролитін құяды және электр-химиялық ұяшаларға орналастырады. Электродтарды түсіреді. «Фонды талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Г.2.2 Сынаманы талдау

Массалық концентрациясы 0,5 мг/дм^3 таллийдің аттестатталған қоспасын (АС-3) 0,01 см^3-ден стакандарға енгізеді. Алынған ерітінді сынама көлемі 10 см^3 болған кезде талий мөлшері 0,0005 мг/дм^3 болатын бақылау сынамасы болып табылады.

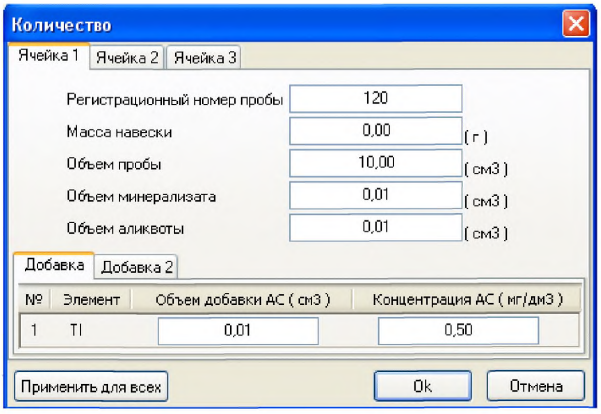
«Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5-ке дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Г.2.3 Қоспалы сынаманы өлшеу

Сынамасы бар стакандарға сол концентрациядағы көлемі ,01 см^3 таллийдің тағы бір АС-3 қоспасын енгізеді. «Қоспаны талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

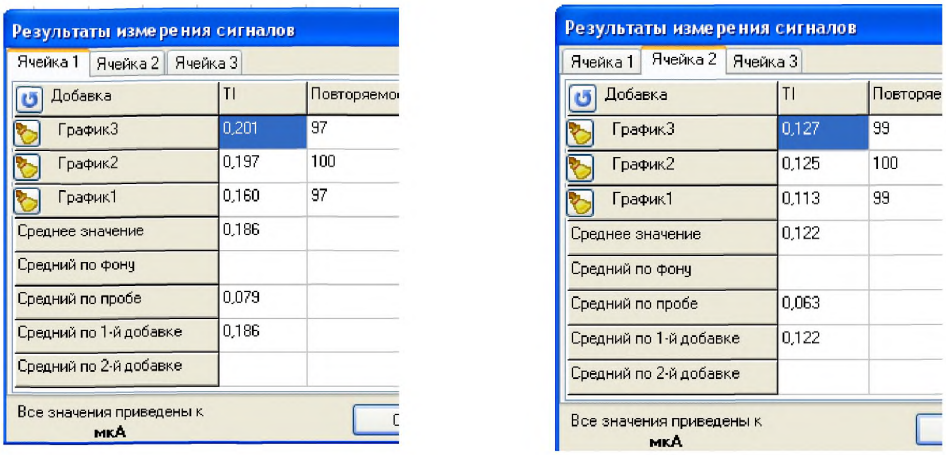
Г.2.4 Бақылау сынамасында таллийдің массалық концентрациясын есептеу

«Саны» кестесін Г.5 суретіне сәйкес толтырады.



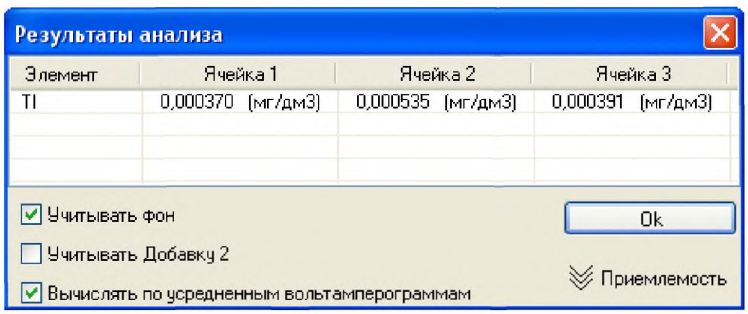
Г.4 суреті – Саны

«Сигналдарды өлшеу нәтижелері» терезесінде Г.5 суретіне сәйкес вольтамперограммалардың барлық типтері үшін таңбалау нәтижелері берілген.



Г.5 суреті – Сигналдарды өлшеу нәтижелері

Басқару панелінде Г.6 суретіне сәйкес «Талдау нәтижесін қарау терезесі батырмасын басады.



Г.6 суреті – Сигналдарды өлшеу нәтижелері

Егер ұяшалардағы алынған және енгізілген концентрациялар арасындағы айырмашылық 30 % асса, сынап-графит электродтары жұмысқа жарамды деп саналады. Осыдан кейін сондай реттілікпен өлшеуге кіріседі.

Егер ұяшалардағы нәтижелер арасындағы айырмашылық 30% артық құраса, сынап-графит электроды сүзгі қағазында тазартылады, бидистилденген сумен 3 – 4 рет шаяды да, Г.2 бойынша операцияны қайталайды.

Г.3 Шынайы сынаманы таллийдің мөлшеріне талдау кезінде өлшеу ИВ

Үш стаканда екі параллел және бір «қордағы» сынаманы өлшеуді бір мезгілде орындау ұсынылады.

Г.3.1 Фонды өлшеу

Таза стакандарға фон электролиті құйылады және электр-химиялық ұяшаларға салынады. Электродтарды түсіреді, «Фонды талдау» командасы іске қосылады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды. Стакандарды жинап алады.

Г.3.2 Сынаманы өлшеу

Осы әдістеменің «Сынаманы дайындау» бөлігі бойынша өлшеу үшін дайындалған, талданатын объект сынамасы салынған стакандар электр-химиялық ұяшаға салады, электродтарды түсіреді. «Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды белгілеуді және «түсетін» қисықтарды» жоюды орындайды.

Г.3.3 Қоспалы сынаманы өлшеу

Тамшуырдың немесе мөлшерлегіштің көмегімен сынама салынған стакандарға вольтамперограммадағы ең жоғарғы нүктесінің биіктігі шамамен 2 есе ұлғаюы үшін сынамадағы таллийдің болжалды концентрациясына байланысты массалық концентрациясы 0,5 мг/дм^3 (АС-3) таллийдің немесе басқа АС аттестатталған қоспасын 0,01-ден 0,02 см^3 дейін қосады. «Сынаманы талдау» командасын іске қосады, 3-тен 5 дейін вольтамперограммаларды жазып алады, оларды өңдеуді орындайды.

«Сигналды өлшеу нәтижелерін қарау» терезесінен барлық 3 ұяшада (қоспадан кейін) вольтамперограммалардың барлық типтері үшін белгілеу нәтижелерін қарайды.

Г.3.4 Элементтің массалық концентрацияларын есептеу

Әрбір белсенді ұяша үшін «Саны» кестесінде мыналар көрсетіледі: сынаманың көлемі, минерализаттың көлемі, күлденген сынаманы ерітуге кеткен минерализат көлемі және талдауға дайындалған сынаманың аликвоталық бөлігінің көлемі.

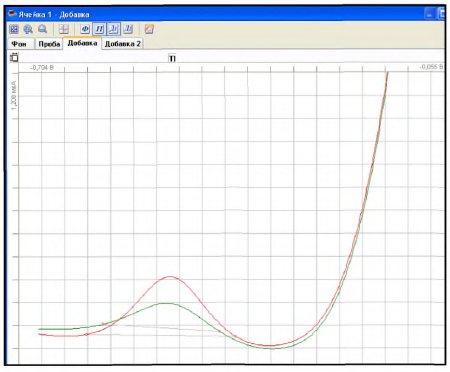
Басқару панеліндегі басты терезедегі «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

Параллел сынамаларды өлшеу нәтижелері қолайлы болған жағдайда «Қолайлы» батырмасын басады, талдау нәтижесі ретінде қабылданатын орташа арифметикалық мән есептеледі.

Г.3.5 Құжатты сақтау

Басқару панелінде құжатты сақтау үшін батырманы басады немесе басты мәзірден «Құжат / Мұрағатта сақтау» тармағын таңдайды.

Вольтамперлік қисықтарды басып шығару үшін батырманы басады немесе басты мәзірден «Құжат / Графиктерді басып шығару» тармағын таңдайды. Вольтамперлік қисықтардың мысалдары Г.7 суретінде көрсетілген.



Г.7 суреті - Сынамада және таллийдің АС қоспалы сынамасында таллийдің талдамалық сигналдарын тіркеу кезіндегі вольтамперограммалар

Библиография

[1] «Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2009 жылғы 16 қаңтардағы № 14 Қаулысымен бекітілген «Өрт қауіпсіздігіне қойылатын жалпы талаптар» техникалық регламенті.

[2] «Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2009 жылғы 16 қаңтардағы № 16 Қаулысымен бекітілген «Объектілерді қорғауға арналған өрт сөндіру техникасының қауіпсіздігіне қойылатын талаптар» техникалық регламенті.

[3] МАҰ 60-2003 мемлекетаралық стандарттау жөніндегі ұсынымдар. Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Аттестатталған қоспалар. Әзірлеуге қойылатын жалпы талаптар

[4] МАҰ 61-2010 мемлекетаралық стандарттау жөніндегі ұсынымдар. Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Сандық химиялық талдау әдістемелерінің дәлдігі, дұрыстығы, дәлме-дәлдігі көрсеткіштері. Бағалау әдістері

[5] МАҰ 76-2004 мемлекетаралық стандарттау жөніндегі ұсынымдар. Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Сандық химиялық талдау нәтижелерінің сапасын ішкі бақылау

ӘОЖ 502:543.3:543.552.054.1:006.034 **МСЖ 13.060.20, 13.060.30**

Түйін сөздер: таллийді анықтау, селенді анықтау, күмісті анықтау, ауыз су, табиғи су, ағын су, инверсиялық вольтамперометрия әдісі.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Охрана природы

ВОДА ПИТЬЕВАЯ, ПРИРОДНАЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ, СТОЧНАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ

Определение массовых концентраций таллия, селена и серебра методом инверсионной вольтамперометрии

СТ РК 2487-2014

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан и ТК по стандартизации № 71 «Экологическая безопасность сырья, материалов, веществ и сооружений»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 10 октября 2014 года № 207-од

3 Настоящий стандарт разработан с учетом требований Методики измерений № 08 – 47/341 «Методика (метод) измерений массовой концентрации селена в питьевых, минеральных, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии», Методики измерений № 08 – 47/342 «Методика (метод) измерений массовой концентрации серебра в питьевых, минеральных, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии», Методики измерений № 08-47/350 «Методика (метод) измерений массовой концентрации таллия в почвах методом инверсионной вольтамперометрии»

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2020 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Сущность метода	3
4	Отбор, консервация и хранение проб	4
5	Требования безопасности, квалификационные требования и условия выполнения измерений	4
6	Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы	5
7	Подготовка к выполнению измерений	7
8	Выполнение измерений	13
9	Вычисление и оформление результатов	13
10	Проверка приемлемости результатов измерений	14
11	Оформление результатов измерений	15
12	Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории	16
13	Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий	16
14	Характеристики показателей точности измерений	17
	Приложение А *(обязательное)* Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа	18
	Приложение Б *(информационное)* Выполнение определения массовой концентрации селена с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА	22
	Приложение В *(информационное)* Выполнение определения массовой концентрации серебра с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА	27
	Приложение Г *(информационное)* Выполнение определения массовой концентрации таллия а с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА	32
	Библиография	36

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Охрана природы

ВОДА ПИТЬЕВАЯ, ПРИРОДНАЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ, СТОЧНАЯ, ОЧИЩЕННАЯ СТОЧНАЯ

Определение массовых концентраций таллия, селена и серебра методом инверсионной вольтамперометрии

Дата введения 2016-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает инверсионно - вольтамперометрический метод (далее ИВ) определения массовой концентрации таллия, селена и серебра в пробах питьевой, природной, технологически чистой, сточной и очищенной сточной воды.

Диапазон измерений массовой концентрации таллия 0,0005 до 0,01 мг/дм^3 включительно, селена от 0,0003 до 0,1 мг/дм^3 включительно, серебра от 0,0001 до 0,1 мг/дм^3 включительно.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. 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 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

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

Издание официальное

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 13861-89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 19790-74 Селитра калиевая техническая (калий азотнокислый технический). Технические условия

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

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

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169-91Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод измерений основан на проведении ИВ-измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки. Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

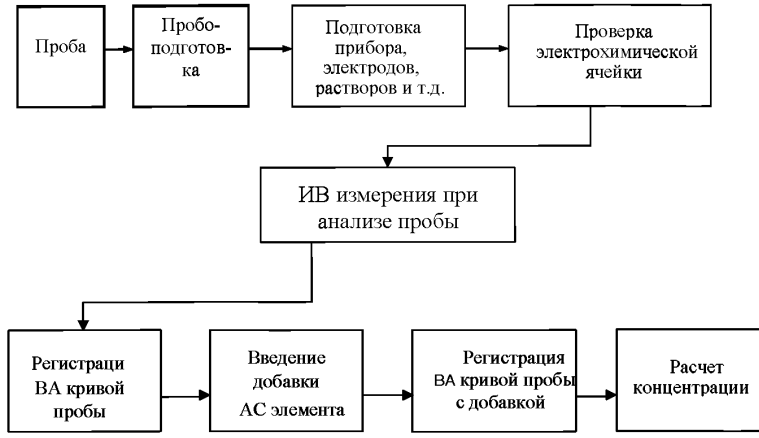


Рисунок 1 - Основные этапы анализа проб методом ИВ

3.1 Сущность метода определения таллия

Измерение массовой концентрации таллия выполняют методом инверсионной вольтамперометрии в растворе пробы после ее предварительной пробоподготовки.

Принцип метода инверсионной вольтамперометрии состоит в концентрировании определяемого элемента на электроде из раствора подготовленной пробы и последующем электрорастворении концентрата при определенном режиме изменения потенциала.

Определение массовой концентрации таллия проводят путем электролиза ионов таллия на ртутно-графитовом электроде (далее РГЭ) при заданном отрицательном потенциале, равном минус 1,0 В в течение заданного времени.

Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрацию аналитических сигналов проводят при линейно меняющемся потенциале от минус 0,90 В до минус 0,05 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора. Максимальный анодный ток регистрируется при определенном потенциале, характерном для элемента и линейно зависит от концентрации.

3.2 Сущность метода определения селена

Количественный химический анализ проб вод при определении массовой концентрации селена заключается в измерении концентрации селена в форме Se (4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии в растворе предварительно подготовленной пробы. Для получения электроактивной формы селена (4+) и устранения органической составляющей матрицы пробы проводят предварительную пробоподготовку: сначала окисляют все формы селена до селена (6+) методом мокрого озоления и прокаливания в присутствии солей магния, а затем химически восстанавливают Se (6+) до Se (4+) раствором концентрированной соляной кислоты.

Для получения аналитических сигналов (пиков) селена в методе катодной ИВ проводят электронакопление селена (4+) в форме малорастворимого соединения - селенида меди (Cu_2Se) на ртутно-графитовом электроде, затем проводят катодное восстановление концентрата и измеряют протекающий ток при наложении меняющегося потенциала. Потенциал катодного пика селена равен минус 0,70 В.

3.3 Сущность метода определения серебра

Электроактивной формой для ИВ-измерений является серебро в степени окисления (1+); электронакопление проводится на графитовом электроде в форме Ag(0);

аналитический сигнал на вольтамперной кривой получают в результате электрохимической реакции Ag(0) → Ag(1+).

Пробоподготовку проводят выпариванием известного объема пробы воды, подкисляя пробу азотной кислотой (0,2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты) и добавляя нескольких капель концентрированной перекиси водорода при температуре от 120 °С до 130 °С. Полученный неорганический осадок растворяют в небольшом объеме концентрированной азотной кислоты, добавляют несколько кристаллов калия азотнокислого и разбавляют бидистиллированной водой до фиксированного объема (10 $см^3$). Для анализа берут всю пробу.

В электрохимической ячейке из полученного раствора Ag(+) накапливается в виде Ag(0) на графитовом электроде в течение заданного времени электролиза при потенциале электролиза (Е), равном минус 0,5 В. Процесс электрорастворения Ag(0) с поверхности электрода проводят при линейном изменении потенциала в положительную сторону до потенциала от 0,8 до 1,0 В. Потенциал анодного пика серебра находится в интервале от 0,20 до 0,30 В на фоне кислот и солей, не образующих комплексы с ионами серебра.

3.4 Массовые концентрации металлов в анализируемых пробах определяют по методу добавок аттестованных смесей (далее АС).

4 Отбор, консервация и хранение проб

Отбор (при необходимости консервацию и хранение) исследуемой пробы воды проводят по ГОСТ 17.1.5.04, ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861, ГОСТ 31862.

5 Требования безопасности, квалификационные требования и условия выполнения измерений

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 При работе с химическими реактивами (токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами) необходимо соблюдать требования по технике безопасности.

5.1.3 Электробезопасность при работе с электроустановками должна соответствовать ГОСТ 12.1.019 и инструкции по эксплуатации приборов.

5.1.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по [1] и иметь средства пожаротушения по [2].

5.1.5 Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

5.1.6 Утилизацию растворов и проб после измерений, проводят в соответствии с нормативными документами по утилизации растворов и проб, разработанной в лаборатории.

5.2 Требования к квалификации исполнителя

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, владеющие техникой вольтамперометрического анализа, освоившие методику измерений и получившие

удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры выполнения измерений.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в следующих условиях:

– температура окружающего воздуха	от 15 °С до 35 °С
– атмосферное давление	от 630 до 800 мм рт.ст. (от 84,0 до 106,7 кПа);
– относительная влажность воздуха	от 30 до 80 %;
– частота переменного тока	(50 ± 5) Гц;
– напряжение питания в сети	(220 ± 22) В.

Примечание - Выполнение измерений на приборах разрешается проводить в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к ним.

6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

6.1 Средства измерений

Вольтамперометрический анализатор (типа СТА или др.) в комплекте с IBM-совместимым компьютером с системой сбора и обработки данных. Анализатор должен обеспечивать метрологические характеристики, соответствующие характеристикам погрешности метода;

Весы специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,0001 г по ГОСТ 24104;

Дозатор типа ДПВ-1-1-10, ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПВ-1-200-1000 с дискретностью установки доз от 1,0 до 5,0 мкл и относительной погрешностью не более 5 % по ГОСТ 28311.

6.2 Вспомогательное оборудование

Комплекс пробоподготовки («Темос-Экспресс») с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью измерений ± 15 °С или муфельная печь по ГОСТ 9736 или электропечь лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ± 25 °С;

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

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919;

Аппарат для бидистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 28165;

Стаканчики из кварцевого стекла вместимостью от 15 до 20 $см^3$ ГОСТ 19908;

Щипцы тигельные ЩТ;

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

6.3 Посуда

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

Колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0 100,0, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770;

Цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0 и 15,0 $см^3$ по ГОСТ 1770;

Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.4 Реактивы и материалы

Государственные стандартные образцы состава раствора ионов таллия (ГСО 6081-91), селена (ГСО 6076-91, ГСО 7340-96), серебра (7779-2000), ртути (ГСО 7263-96), меди (ГСО 7255-96, 7998-93); с аттестованным значением массовой доли ионов 1,0 $мг/см^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения 1 % (при Р = 0,95) по ГОСТ 8.315;

Кислота серная концентрированная ос.ч. по ГОСТ 14262;

Кислота соляная концентрированная ос.ч по ГОСТ 14261;

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

Пероксид водорода х.ч. по ГОСТ 10929;

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

Калий хлористый х.ч. по ГОСТ 4234;

Соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная (трилон Б), х.ч. ГОСТ 10652;

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;

Магний нитрат 6-водный, ч по ГОСТ 11088;

Аммиак водный ч.х по ГОСТ 3760;

Бумага индикаторная универсальная pH от 1 до 14 по действующей нормативной технической документации;

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;

Селитра калиевая техническая (калий азотнокислый технический), х.ч. по ГОСТ 19790;

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

Примечания

1 Допускается использовать другие средства измерений, оборудование, аппаратуру, материалы, реактивы и стандартные образцы, обеспечивающие метрологические характеристики, аналогичные вышеуказанным.

2 Все применяемые средства измерений подлежат испытаниям с целью утверждения типа или метрологической аттестации, поверке, испытательное оборудование должно быть аттестовано в соответствии с законодательством в области обеспечения единства измерений.

3 При отрицательных результатах контроля качества реактивов кислоты могут перегоняться с использованием аппаратов по ГОСТ 28165.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации, а также согласно таблицам 1, 2 и 3.

Таблица 1 - Задаваемые режимы работы прибора при определении массовой концентрации таллия в пробах вод

Режим работы прибора	Параметры режима работы
Система измерений	трехэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения - вспомогательный	 РГЭ ХСЭ ХСЭ
Тип развертки	импульсная
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-1,0
Потенциал начала регистрации в-а-кривой, В	-0,9
Конечное напряжение развертки, В	-0,05
Потенциал очистки электрода, В	-0,05
Время очистки электрода, с	30
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	110
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	60 - 120
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	-0,50
Фоновый электролит	10 - 12 $см^3$ бидистиллированной воды + 0,4 $см^3$ раствора трилона Б молярной концентрации 0,2 моль/$дм^3$ + 0,025 $см^3$ раствора ртути молярной концентрации 2 мг/$дм^3$

Таблица 2 - Задаваемые режимы работы прибора при определении массовой концентрации серебра в пробах вод

Режим работы прибора	Параметры режима работы
Поляризующее напряжение для электронакопления серебра, В	-0,50
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	-0,20
Конечное напряжение развертки, В	0,80
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	60 - 180

Таблица 3 – Задаваемые режимы работы прибора при определении массовой концентрации селена в пробах вод

Режим работы прибора	Параметры режима работы
Система измерений	трехэлектродная
Электроды	рабочий электрод – графитовый, (РГЭ); электрод сравнения - хлорсеребряный в растворе хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм³ (ХСЭ); вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм³ (ХСЭ)
Фоновой электролит	раствор соляной кислоты с добавлением рабочих растворов меди (2+) и ртути (2+)
Режим измерения напряжения	дифференциально-импульсный
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-0,20
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	-0,20
Конечное напряжение развертки, В	-1,20
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50 - 60
Время электролиза, с	60 - 300*

* в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе

7.2 Подготовка лабораторной посуды

7.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и 3 – 4 раза бидистиллированной водой.

Загрязненные кварцевые стаканчики протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, 3 – 4 раза ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют от 0,1 до 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре от 300 °С до 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С от 10 до 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

7.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита.

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

7.3 Подготовка и хранение электродов

7.3.1 Подготовка индикаторного графитового электрода

Графитовый электрод (далее ГЭ) представляет собой графитовый торцевой электрод, изготовленный из графитового стержня, пропитанного различными веществами, с диаметром рабочей поверхности от 3 до 5 мм. ГЭ помещен в тефлоновый корпус и имеет токовыводящий контакт для подключения ГЭ к прибору.

Перед работой торец ГЭ тщательно отшлифовывают на бумажном фильтре и ополаскивают бидистиллированной водой.

После проведения анализов ГЭ хранят в сухом виде.

7.3.2 Подготовка индикаторного ртутно-графитового электрода для определения селена

Ртутно-графитовый электрод (далее РГЭ) представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой ртути непосредственно в процессе анализа. Графитовый торцевой электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм.

Для получения РГЭ рабочую поверхность графитового электрода предварительно полируют на фильтре. Ополаскивают рабочую поверхность бидистиллированной водой, опускают в раствор фонового электролита (10 $см^3$ соляной кислоты молярной концентрации от 0,6 до 0,8 моль/$дм^3$), добавляют 0,3 $см^3$ рабочего раствора ионов ртути (2+) массовой концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ рабочего раствора ионов меди (2+) массовой концентрации 100 мг/$дм^3$. Проводят электролиз в трехэлектродной ячейке в процессе проведения вольтамперометрических измерений по приложению Б.

После завершения анализа и перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода шлифуют на фильтровальной бумаге и ополаскивают бидистиллированной водой. Электроды хранят в сухом виде.

7.3.3 Подготовка индикаторного ртутно-графитового электрода для определения таллия

Пленку ртути наносят непосредственно в процессе измерений для чего рабочую поверхность графитового электрода предварительно отшлифовывают на фильтре, ополаскивают бидистиллированной водой и проводят электролиз в растворе трилона Б с добавлением рабочего раствора ионов ртути.

Тонкая пленка ртути получается путем электролиза ионов ртути из раствора вместе с определяемыми ионами таллия в процессе измерения.

После проведения анализов РГЭ хранят в сухом виде.

7.3.4 Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют хлорсеребряные электроды (далее ХСЭ)

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в тефлоновый корпус с полупроницаемой пробкой. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору. ХСЭ заполняют раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/$дм^3$. Хранят электроды в растворе хлорида калия молярной концентрации 1 моль/$дм^3$. Заполнение электродов производят не реже 1 раза в 2 недели.

7.3.5 Проверку работы электродов проводят в соответствии с разделом 8.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Основным раствором (далее ОР) массовой концентрации таллия, селена и серебра 100 мг/дм³ является государственный стандартный образец (далее ГСО) состава растворов ионов таллия, селена, серебра с аттестованным значением массовой концентрации 0,1 г/дм³ = 100,0 мг/дм³. ОР готовят в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

Основные растворы с массовой концентрацией 100 мг/дм³ устойчивы в течение 6 месяцев. ОР хранят в темном месте.

7.4.2 Рабочие растворы или аттестованные растворы (АС) серий АС-1, АС-2, АС-3 массовой концентрации 10; 5 и 0,5 мг/дм^3 таллия, готовят разбавлением растворов бидистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 50 см^3 согласно таблице 4.

Таблица 4 - Приготовление АС таллия

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм³	Отбираемый объем, см³	Объем мерной посуды, см³	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС	Срок хранения, сут.
100	5,0	50	10,0	АС-1	30
100	2,5	50	5,0	АС-2	30
10	2,5	50	0,5	АС-3	15

7.4.3 Рабочие растворы селена серий АС-1, АС-2 и АС-3 с массовой концентрацией 10; 5 и 1 мг/дм³ готовят соответствующими разбавлениями растворов бидистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 25 см³ согласно таблице 5.

Таблица 5 - Приготовление АС селена

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм³	Отбираемый объем, см³	Объем мерной посуды, см³	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС	Срок хранения, сут.
100	2,50	25	10,0	АС-1	30
100	1,25	25	5,0	АС-2	15
10	2,50	25	1,0	АС-3	5

7.4.4 Рабочие растворы серий АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0 и 2,5 мг/дм^3 серебра соответственно готовят разбавлением основного раствора бидистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 25 и 50 см^3 согласно таблице 6.

Таблица 6 - Приготовление АС серебра

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	Обозначение раствора АС	Срок хранения, сут.
100	2,5	25	10,0	АС-1	30
10	12,5	25	5,0	АС-2	15
10	12,5	50	2,5	АС-3	15

Хранят растворы в темном месте.

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

7.4.5 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ

В колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят с помощью мерной пипетки или дозатора 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.6 Приготовление раствора калия хлорида молярной концентрации 1 моль/дм^3

Навеску калия хлорида массой 7,46 г, взятую с точностью до второго знака, помещают в колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.7 Приготовление раствора калия азотнокислого (раствор фонового электролита) молярной концентрации 1 моль/дм^3

Навеску калия азотнокислого массой 25 г, взятую с точностью до десятых, помещают в колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.8 Приготовление раствора ртути (2+) массовой концентрации 100 мг/дм^3

Вскрывают ампулу ГСО ртути с аттестованным значением массовой концентрации ртути 1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1 г/дм^3 = 1 000 мг/дм^3).

В мерную колбу вместимостью 50 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят при помощи мерной пипетки или дозатора 5 см^3 раствора ртути (2+) массовой концентрации 1 000 мг/дм^3 и 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают и доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой.

7.4.9 Приготовление раствора ртути массовой концентрации 2 мг/дм^3

Вскрывают ампулу ГСО ртути с аттестованным значением массовой концентрации ртути 1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1 г/дм^3 = 1 000 мг/дм^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вводят при помощи мерной пипетки или дозатора 0,2 см^3 раствора ртути массовой концентрации 1 000 мг/дм^3, перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

7.4.10 Приготовление раствора меди (2+) массовой концентрации 100 мг/дм^3

Вскрывают ампулу ГСО меди с аттестованным значением массовой концентрации меди 1 мг/см^3 (1 мг/см^3 = 1 г/дм^3 = 1000 мг/дм^3).

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят при помощи мерной пипетки или дозатора 5 см^3 раствора меди (2+) массовой концентрации 1000 мг/дм^3 и 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают и доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой.

Раствор меди (2+) с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 устойчив в течение 6 месяцев.

7.4.11 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,6 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят при помощи мерной пипетки или дозатора 5 см^3 концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.12 Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 0,2 моль/дм^3 готовят одним из двух способов:

1) Навеску стандарт-титра (фиксанала) трилона Б массой 37,2 г, взятую с точностью до второго знака, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

2) Навеску трилона Б 18,6 г, взятую с точностью до второго знака, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

7.5 Подготовка проб

Для анализа пробы одновременно используют две параллельных и одну резервную пробу.

7.5.1 Подготовка проб для определения таллия

Пробу воды объемом от 10 до 15 см^3 (в зависимости от ожидаемой концентрации) помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 см^3.

Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и нагревают до температуры от 125°С до 130 °С, упаривают до сухих солей.

Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры (от 20 °С до 35 °С), добавляют при помощи мерной пипетки или дозатора 0,6 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,4 см^3 перекиси водорода. Затем снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или в муфельную печь, нагревают при температуре от 120 °С до 130°С, выпаривая пробу до сухих солей.

Затем стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры (от 15 °С до 35 °С). Добавляют в стаканчик при помощи мерной пипетки или дозатора от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, 0,4 см^3 раствора трилона Б молярной концентрации 0,2 моль/дм^3 и 0,025 см^3 раствора ртути массовой концентрации 2 мг/дм^3.

7.5.2 Подготовка проб для определения серебра

Пробу воды объемом 10 см^3, взятую при помощи мерной пипетки или дозатора, помещают в кварцевый стаканчик объемом 20 см^3, добавляют от 0,1 до 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,05 см^3 пероксида водорода, упаривают до влажного осадка при температуре от 120 °С до 130 °С на плитке или в комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс». Осадок растворяют в фоновом электролите объемом 10 см^3.

Для анализа используют всю подготовленную пробу или её аликвоту в зависимости от концентрации серебра в пробе.

7.5.3 Подготовка проб для определения селена

В чистые кварцевые стаканчики вносят при помощи мерной пипетки или дозатора от 5 до 10 см^3 анализируемой воды, добавляют от 0,5 до 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, 0,5 см^3 пероксида водорода и 0,02 г азотнокислого магния.

Стаканчики с пробами помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой от 90°С до 95°С и выдерживают при этой температуре 30 мин. Затем пробу воды упаривают при температуре от 120 °С до 125 °С до сухого остатка.

Повышают температуру в комплексе «Темос-Экспресс» или муфельной печи до (450 ± 10) °С и прокаливают стаканчики с пробой при этой температуре течение 30 мин.

После прокаливания остаток в стаканчиках не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки с азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют.

После получения белого осадка однородного цвета стаканчики охлаждают, добавляют в них по 1,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Стаканчики вновь помещают на плитку либо в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» при температуре 90°С, проводят химическое восстановление селена (6+) до селена (4+) в течение 30 мин.

Затем стаканчики охлаждают, с помощью дозатора или мерной пипетки добавляют 10 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,3 $см^3$ рабочего раствора ртути (2+) массовой концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,2 $см^3$ рабочего раствора меди (2+) массовой концентрации 100 мг/$дм^3$.

Для анализа используют всю подготовленную пробу или её аликвоту в зависимости от концентрации селена в пробе.

7.5.4 Подготовка «холостой» пробы при определении концентраций всех элементов

Подготовку «холостой» пробы при определении концентраций всех элементов проводят соответственно аналогично 7.5.1 – 7.5.3, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, используя вместо анализируемой пробы бидистиллированную воду. Измерения «холостой» пробы обязательно проводят при смене партии реактивов, замене посуды и т.д.

Примечания

1 Мешающие влияния органических веществ пробы устраняются в процессе пробоподготовки.

2 Если аналитический сигнал элемента в пробе выходит за верхнюю границу разрешающей способности прибора, допускается уменьшить время электронакопления, либо взять меньшую аликвоту подготовленной к измерению пробы. Если аналитический сигнал элемента выходит за нижнюю границу разрешающей способности прибора, допускается взятие большего объема анализируемой пробы и увеличение времени накопления.

8 Выполнение измерений

Комплекс аналитический вольтамперометрический должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» или на примерах работы комплекса СТА приведенных в приложении Б, В и Г.

При выполнении ВА измерений для определения массовых концентраций элементов выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры измерений согласно таблицам 1, 2 или 3;
- проводят проверку электрохимической ячейки (электроды, раствор фонового электролита) на чистоту в соответствии с руководством к прибору;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы в соответствии с руководством к прибору;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС элемента.

Величина аналитического сигнала (пика) элемента пропорциональна массовой концентрации компонента.

9 Вычисление и оформление результатов

9.1 Массовую концентрацию каждого элемента таллия, селена и серебра в анализируемой пробе вычисляют с помощью программного обеспечения к прибору.

Массовая концентрация X, мг/$дм^3$, таллия, селена и серебра в пробе вычисляется по

формуле (1):

$$X_{впробе} = \frac{I_{пробы} \times C_{добавки} \times V_{добавки} \times V_{минерализата}}{(I_{пробасдобавкой} - I_{проба}) \times V_{аликвота} \times M_{навеска}}, \quad (1)$$

где $I_{пробы}$ - высота тока пика элемента таллия, селена и серебра, на кривой пробы;

$C_{добавки}$ - массовая концентрация АС элемента таллия, селена и серебра, мг/дм^3;

$V_{добавки}$ - объём добавки, см^3;

$V_{минерализата}$ - объём минерализата, см^3;

$I_{пробы\ с\ добавкой}$ - высота тока пика элемента (таллия, селена, серебра) на ВА-кривой пробы с добавкой АС элемента таллия, селена и серебра;

$V_{аликвоты}$ - объём аликвоты, см^3;

$М_{навески}$ - объем пробы, дм^3.

9.2 Вычисления проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получая значения X_1 и X_2

9.3 Аналогичные вычисления проводят для «холостой» пробы.

9.4 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают реальное содержание элемента в каждой из параллельных проб, вычитая из X1 и X2 результат «холостой» пробы.

10 Проверка приемлемости результатов измерений

10.1 За результат измерений $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости X_1 и X_2 (параллельных определений), для которых выполняется условие (2):

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (2)$$

где r - предел повторяемости, выраженный в абсолютных единицах. Значения предела повторяемости приведены в таблице 7.

10.2 При невыполнении условия (2) получают дополнительно еще один результат измерения. За результат измерений принимают среднее арифметическое трех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие (3):

$$|X_{max} - X_{min}| \le CR_{0,95}, \quad (3)$$

где $CR_{0,95}(3)$ – критический диапазон.

Значения критического диапазона приведены в таблице 7.

10.3 При невыполнении условия (3) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану трех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений). Дополнительно выявляют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (2).

10.4 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости при условии (4):

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ - результаты измерений массовой концентрации элемента, полученные в разных лабораториях – средние арифметические двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие (2);

R – предел воспроизводимости, выраженный в абсолютных единицах. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

10.5 При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Таблица 7 – Значения предела повторяемости, критического диапазона и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм³	Предел повторяемости, r, мг/дм³	Критический диапазон, $CR_{0,95}(3)$, мг/дм³	Предел воспроизводимости, R, мг/дм³
Таллий	от 0,0005 до 0,01 включ.	$0,34\overline{X}$	$0,40\overline{X}$	$0,50\overline{\overline{X}}$
Серебро	от 0,0001 до 0,1 включ.	$0,31\overline{X}$	$0,36\overline{X}$	$0,42\overline{\overline{X}}$
Селен	от 0,0003 до 0,1 включ	$0,36\overline{X}$	$0,43\overline{X}$	$0,50\overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента $\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях				

11 Оформление результатов измерений

11.1 Результат измерений, мг/дм^3, при Р = 0,95, представляют в виде:

$\left(\overline{X} \pm \Delta\right)$ или $\left(\overline{X} \pm \Delta_Л\right)$, при условии $\Delta_Л \le \Delta$,

где $\overline{X}$ – результат измерений;

$\Delta_Л$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

Δ – значения характеристики погрешности выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле (5):

$$\Delta = 0,01\delta\overline{X}, \qquad (5)$$

где δ - относительное значение показателя точности (характеристики погрешности) методики, приведенное в таблице 8.

Таблица 8 – Относительное значение показателя точности методики при доверительной вероятности P = 0,95

Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ^1, %
Таллий	от 0,0005 до 0,01 включ.	36
Селен	от 0,0003 до 0,1 включ.	40
Серебро	от 0,0001 до 0,1 включ.	29
δ^1 – Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2		

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

12 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории

12.1 Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории предусматривает:

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

12.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении метода 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.

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

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

12.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 раздел 6 или по [5].

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 ГОСТ ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, в соответствии с таблицей 3, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

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

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

14 Характеристики показателей точности измерений

Метод измерений массовой концентрации таллия, селена и серебра при анализе проб воды методом вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 9.

Таблица 9 – Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %
Таллий	от 0,0005 до 0,01 включ.	12	18
Селен	от 0,0003 до 0,1 включ.	13	18
Серебро	от 0,0001 до 0,1 включ.	11	15

Приложение А
(обязательное)

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 [3]);

– рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

– рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

– реализацию контрольной процедуры;

– расчет результата контрольной процедуры;

– расчет норматива контроля;

– сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;

– принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен (А.1):

$$r_K = |X_1 - X_2|, \qquad (A.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 4. Результат должен удовлетворять условию (А.2):

$$r_K \le r, \qquad (A.2)$$

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 повторяют 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 , необходимому для проведения измерений.

Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/дм³.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры по формуле (А.3):

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности по формуле (А.4):

$$R_Л = 0{,}84 \cdot R, \quad (А.4)$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 4;

$\overline{\overline{X}}$ – 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 (А.5):

$$R_{ЛК} \le R_Л, \quad (А.5)$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

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

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле (А.6):

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

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 7.

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

С – величина добавки.

Примечание - Величина добавки должна составлять от 50 % до 150 % от массовой концентрации компонента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле (А.7):

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

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

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия (А.8):

$$Кк \le Кд, \quad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

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

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

Результат контрольной процедуры равен формуле (А.9):

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле (А.10):

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \times \Delta, \quad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной при условии (А.11):

$$Кк \le К, \quad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

Приложение Б
(информационное)

Выполнение определения массовой концентрации селена с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с Руководством пользователя на данный вольтамперометрический комплекс.

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен содержать комплект оборудования для определения селена:

- индикаторный электрод (рабочий) – графитовый;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3, с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- 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 от 20 до 25 см^3;
- тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

Б.1 Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

В три чистых стаканчика вместимостью от 15 до 20 см^3 вносят по 10 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации от 0,6 до 0,8 моль/дм^3, 0,3 см^3 раствора ртути (2+) массовой концентрации 100 мг/дм^3 и 0,2 см^3 раствора меди (2+) массовой концентрации 100 мг/дм^3.

Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА. Опускают в раствор индикаторные электроды (графитовые), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной ранее методики, в главном меню выбирают пункт «Методика / Открыть» или создают новую методику.

Для создания новой методики в главном меню выбирают пункт «Методика / Новая методика» и вводят следующие параметры в соответствии с рисунком Б.1, Б.2, Б.3, Б.4, Б.5.

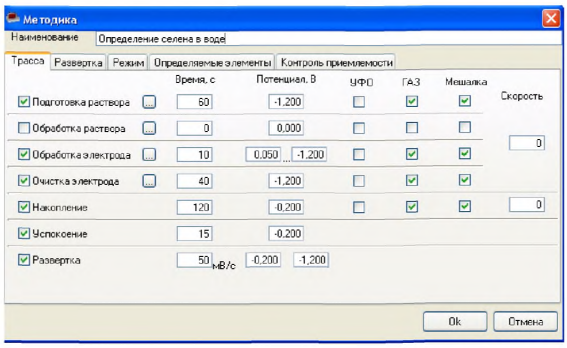


Рисунок Б.1 – Методика

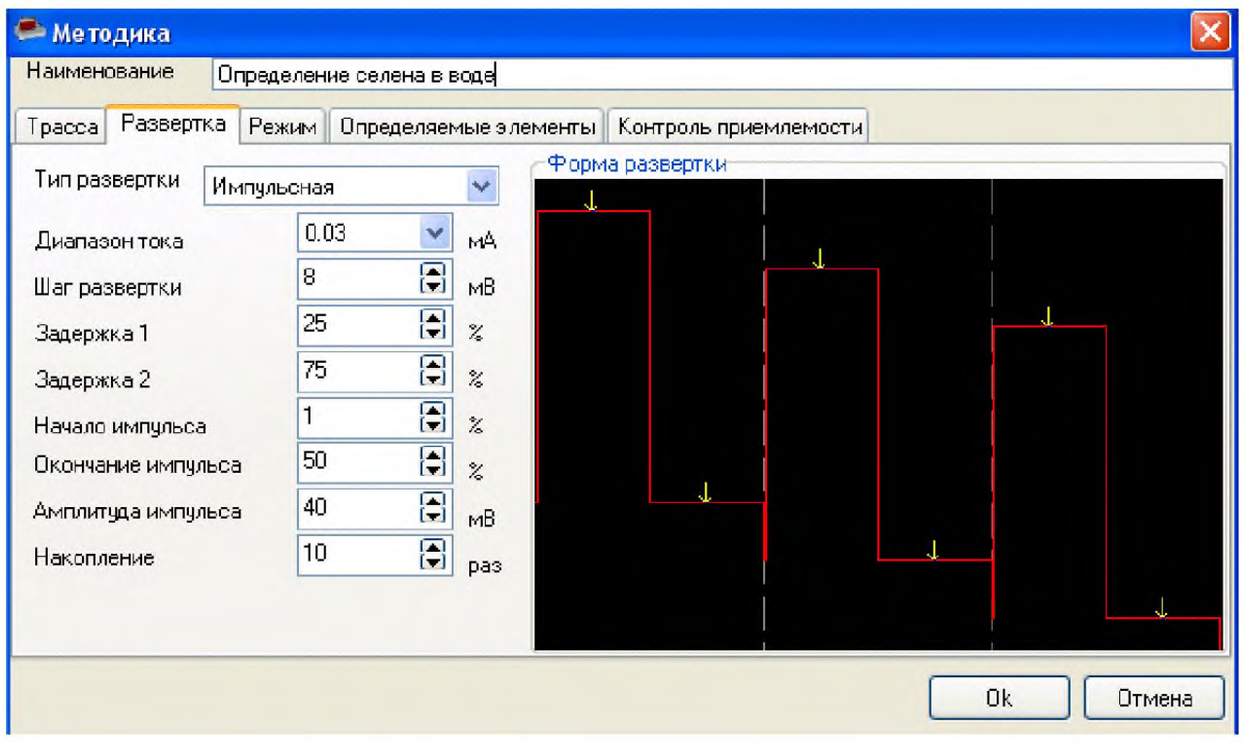


Рисунок Б.2 - Методика

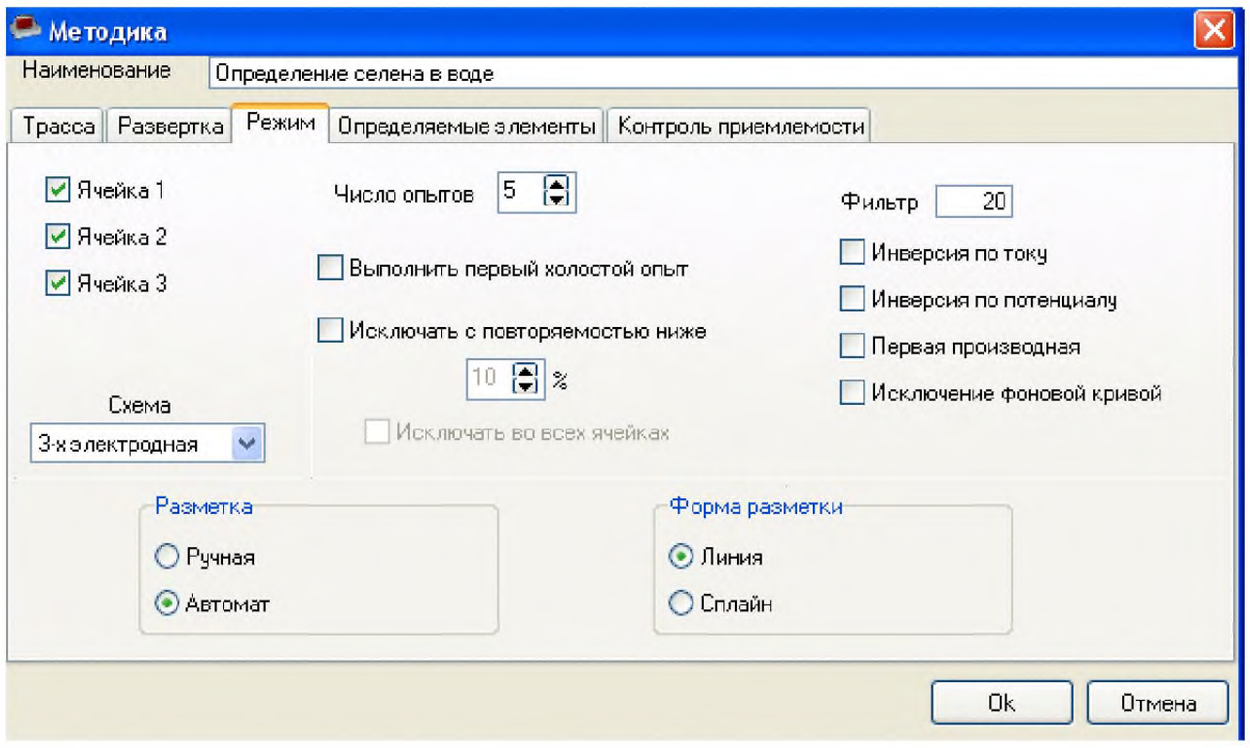


Рисунок Б.3 - Методика

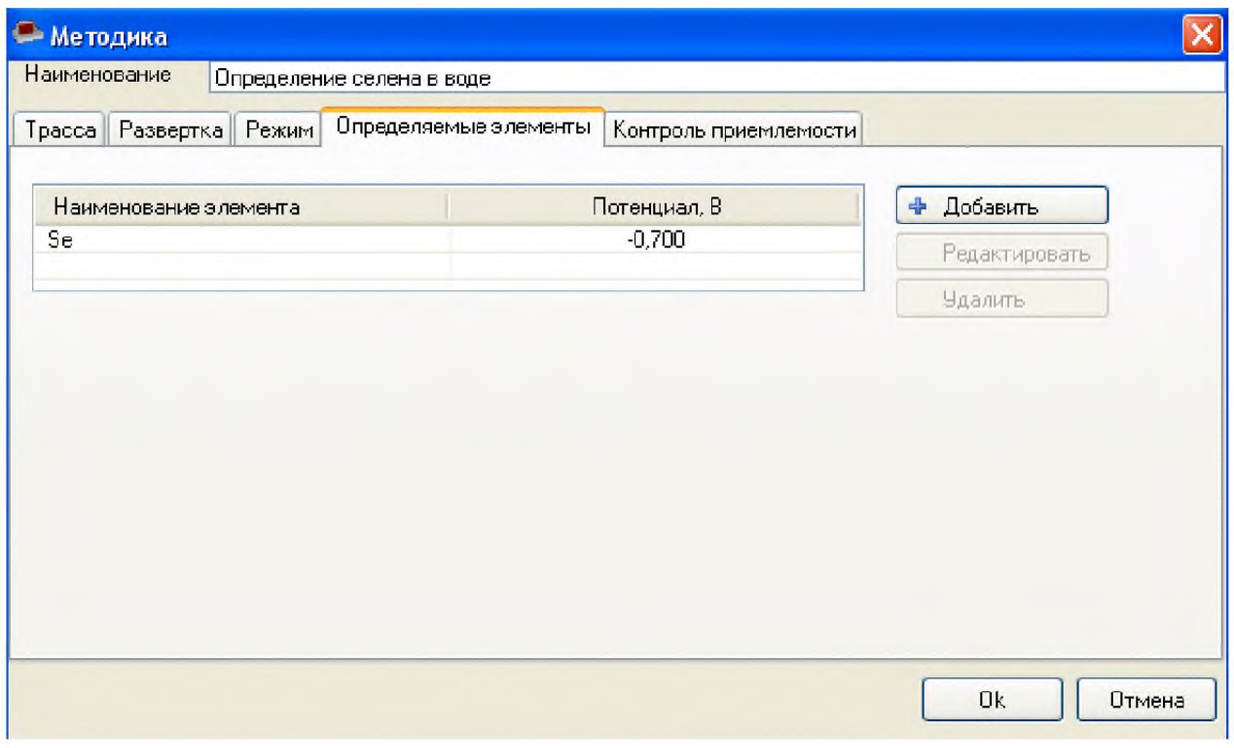


Рисунок Б.4 - Методика

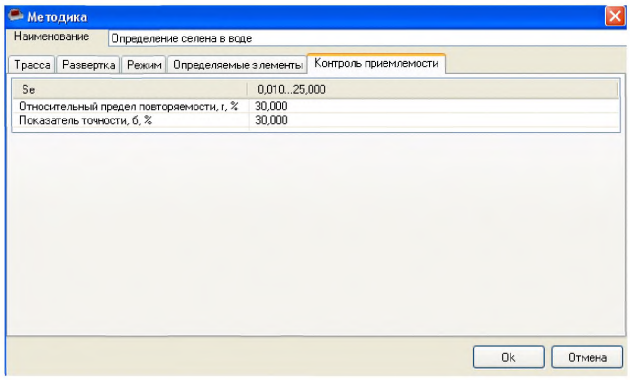


Рисунок Б.5 - Методика

Сохраняют методику в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления.

Измеряют фон, запуская команду «Анализ фона», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых».

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

Б.2 Проверка работы графитового электрода по контрольной пробе селена

Б.2.1 Измерение фона

В чистые стаканчики наливают фоновый электролит и помещают в электрохимическую ячейку. Опускают электроды, запускают команду «Анализ фона», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых».

По окончании измерения фона (при отсутствии пиков селена) содержимое стаканчиков не выливают.

Б.2.2 Анализ пробы

В стаканчики с раствором фонового электролита вносят с помощью дозатора 0,02 $см^3$ рабочего раствора селена массовой концентрации 10 $мг/дм^3$ (АС-1). Полученный раствор будет являться контрольной пробой массовой концентрацией селена с 0,02 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых.

Б.2.3 Измерение пробы с добавкой

При помощи дозатора вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку селена объемом 0,02 $см^3$ массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$ (АС-1), запускают команду «Анализ добавки». Регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых.

Б.2.4 Расчет массовой концентрации селена в контрольной пробе

Заполняют таблицу «Количество» в соответствии с рисунком Б.6.

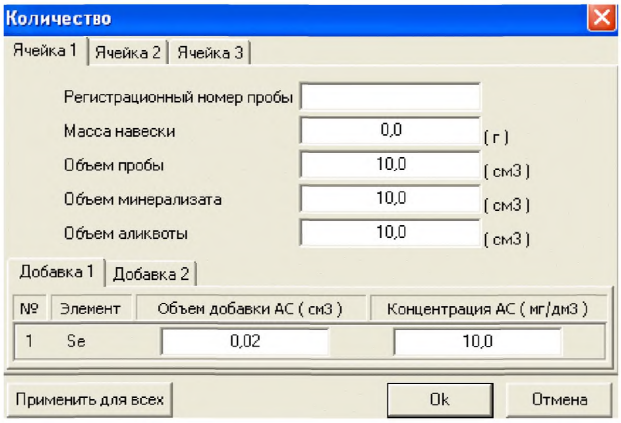


Рисунок Б.6 - Количество

Для перехода в таблицу «Концентрация» в главном окне на панели управления нажимают кнопку «Окно просмотра результат анализа».

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

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 20 %, ртутно-графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операции.

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

Б.3 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

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

Б.3.1 Измерение фона

В чистые стаканчики наливают фоновый электролит и помещают в электрохимическую ячейку. Опускают электроды, запускают команду «Анализ фона», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых». Стаканчики убирают.

Б.3.2 Измерение пробы

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды. Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых».

Б.3.3 Измерение пробы с добавкой

В стаканчики с пробой с помощью дозатора вносят добавки по 0,02 $см^3$ рабочего раствора селена массовой 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 «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

Б.3.4 Вычисление массовых концентраций элемента

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы. Нажимают кнопку «Окно просмотра результатов анализа» в главном окне на панели управления.

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

Б.3.5 Сохранение документа

Сохранение документа: для сохранения документа в архиве на панели управления нажимают кнопку «Сохранить файл архива». Для печати вольтамперных кривых нажимают кнопку «Печать».

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола, так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

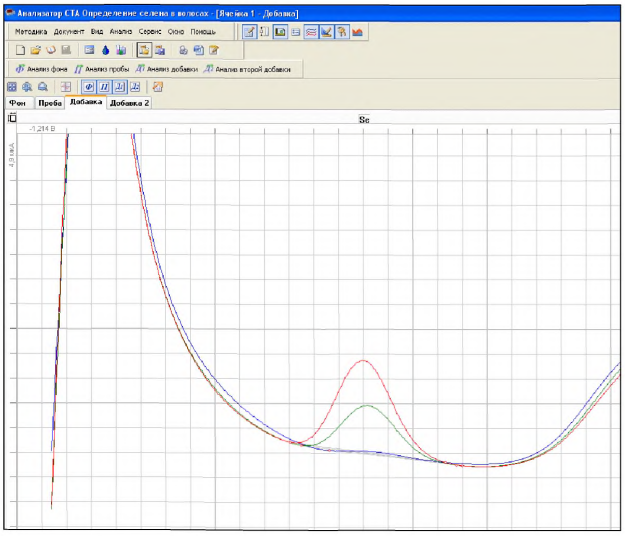


Рисунок Б.7 - Вольтамперограмма при регистрации аналитических сигналов селена в фоновом электролите, в пробе и в пробе с добавкой АС селена

Приложение В
(информационное)

Выполнение определения массовой концентрации серебра с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА

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

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен содержать комплект оборудования для определения серебра:

- индикаторный электрод (рабочий) – графитовый;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3, с сопротивлением не более 3 кОм;
- вспомогательный электрод – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3, с сопротивлением не более 3 кОм;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью от 20 до 25 см^3;
- тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

В.1 Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода - хлорсеребряного электрода (ХСЭ)

Электродом сравнения и вспомогательным электродом для определения серебра служит ХСЭ.

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Электроды заполняют раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3. Хранят электроды в растворе хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3. Заполнение электродов производят по мере необходимости.

Примечание - Крайне важно чтобы серебряные проволочки внутри электрода были светлыми, если поверхность почернеет, то проволочки промывают в растворе аммиака.

Влияние ионов серебра из хлорсеребряного электрода сравнения и вспомогательного устраняют, используя электрод с двойным соединением. Электрод с двойным соединением: корпус электрода делят приблизительно на 2 равных части (по центру корпуса) помещая внутрь скрученный фильтр (длиной не более 0,5 см). Первое (верхнее) пространство заполняют раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3, вставляют скрученную серебрянную проволоку с токоподводом, а второе (нижнее) - раствором нитрата калия концентрации 1 моль/дм^3 (раствор фонового электролита) и закрывают скрученным фильтром.

После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в раствор нитрата калия. Перед погружением в анализируемый раствор электрод тщательно промывают бидистиллированной водой.

В.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении концентрации серебра

Раствор фонового электролита (готовят непосредственно в кварцевом стаканчике вместимостью от 15 до 20 см^3. К 1 см^3 раствора нитрата калия молярной концентрации

1 моль/дм³, подкисленного азотной кислотой, добавляют бидистиллированную воду объемом 10 см³.

В.2.1 Выбор или создание параметров определения

Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт «Методика / Открыть». В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку «Открыть файл».

Для создания новой методики в главном меню выбирают пункт «Методика / Новая». В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа в соответствии с рисунками В.1, В.2, В.3, В.4, В.5.

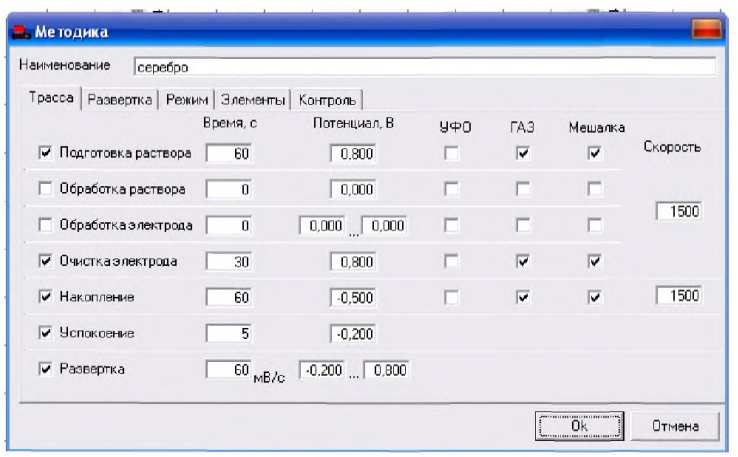


Рисунок В.1 – Методика

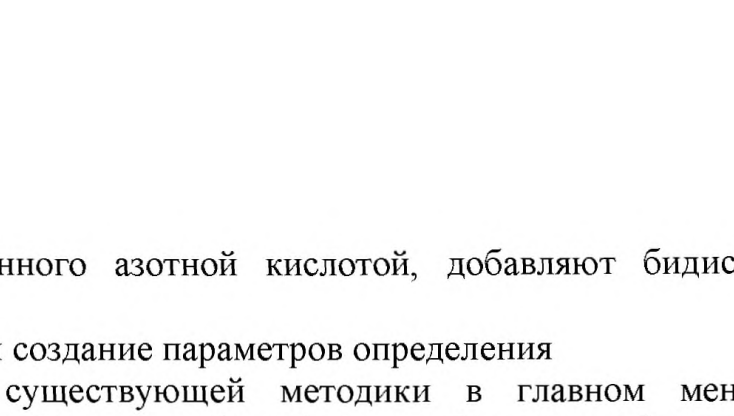


Рисунок В.2 – Методика

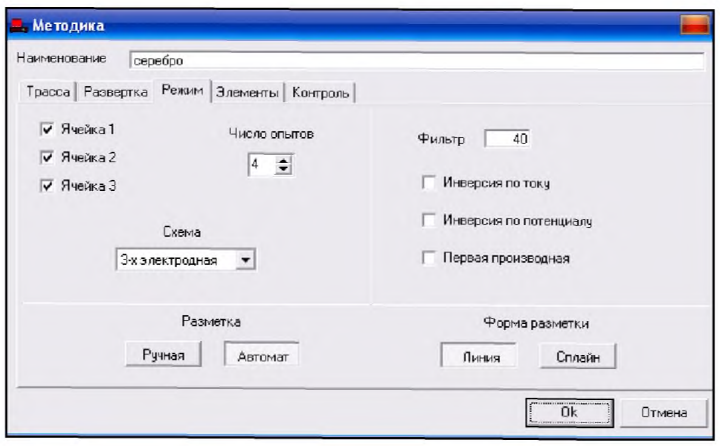


Рисунок В.3 – Методика

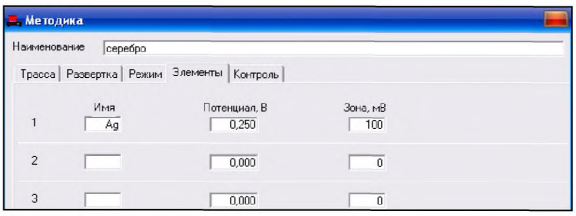


Рисунок В.4 – Методика

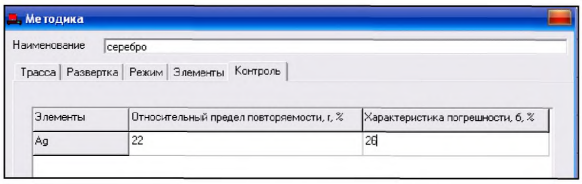


Рисунок В.5 – Методика

Сохраняют методику в команде главного меню «Сохранить методику» или на панели управления (например «Определение серебра в воде»).

В.2.2 Измерение фона

В приготовленный кварцевый стаканчик вместимостью от 15 до 20 см³ с помощью дозатора или мерной пипетки вносят 1 см³ раствор нитрата калия молярной концентрации 1 моль/дм³, подкисленный азотной кислотой, добавляют бидистиллированную воду объемом 10 см³.

Запускают команду «Анализ фона» и регистрируют 3 вольтамперограммы.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм и удаление «выпадающих» кривых».

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого компонента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого компонента (или были менее 0,1 мкА). По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

В.2.3 Проверка работы графитовых электродов по контрольной пробе (методом «введено-найдено»)

После приготовления нового ГЭ проверяют работу электрода по контрольным пробам серебра.

Для этого выполняют следующие операции: в проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10 см³ вносят с помощью дозатора 0,02 см³ аттестованной смеси (АС-1) массовой концентрации 5 мг/дм³. Полученный раствор имеет массовую концентрацию серебра, равную 0,01 мг/дм³ и он является контрольной пробой серебра.

Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых.

При помощи дозатора вводят в каждый стаканчик еще одну добавку рабочего раствора серебра объемом 0,02 см³ массовой концентрации 5,0 мг/дм³. Запускают команду «Анализ пробы с добавкой», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм и проводят их обработку.

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

Вычисляют массовые концентрации серебра: в таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку «Окно просмотра результатов анализа» в главном окне на панели управления. В таблице представлены значения массовых концентраций серебра 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.

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

В.3 Анализ подготовленной для анализа пробы на содержание серебра

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

В.3.1 Анализ пробы

Стаканчики с пробой, подготовленной для измерения, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку и удаление «выпадающих» кривых».

В.3.2 Внесение добавки

В стаканчики с пробой с помощью дозатора вносят добавки АС серебра в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 рабочего раствора серебра массовой концентрации 5 мг/дм^3).

Добавку вносят в малом объеме, чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки АС известной концентрации приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 – Рекомендуемые условия анализа вод при различном содержании серебра

Содержание Ag, мг/дм^3	Время электролиза, с	Концентрация АС для добавки, мг/дм^3	Рекомендуемый объем добавки АС, см^3
0,0001 – 0,0025	300 - 180	2,5	0,01
0,0025 – 0,01	180 - 120	2,5 – 5,0	0,01 – 0,02
0,01 – 0,1	120 - 60	10,0	0,01 – 0,05

Примечание - Если в пробе содержится большое количество серебра, то форма пика серебра искажается. В этом случае уменьшают в 2 – 3 раза объем анализируемой пробы или берут аликвоту подготовленной пробы. В последнем случае в стаканчик вносят фон, проверяют на чистоту и в раствор фона вносят аликвоту подготовленной пробы, а затем проводят измерения.

Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их обработку и удаление «выпадающих» кривых».

В.3.3 Вычисление массовых концентраций серебра

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку «Окно просмотра результатов анализа» на панели управления. В таблице представлены значения массовых концентраций серебра для каждой из параллельных проб.

В.3.4 Приемлемость

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

В.3.5 Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку «Сохранить файл архива» или в главном меню выбирают пункт «Документ / Сохранить в архиве».

Для печати вольтамперных кривых нажимают кнопку «Печать кривых вольтамперограммы» или в главном меню выбирают пункт «Документ / Печать графиков» Пример вольтамперных кривых показан на рисунке В.6.

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола по существующему шаблону отчета. Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

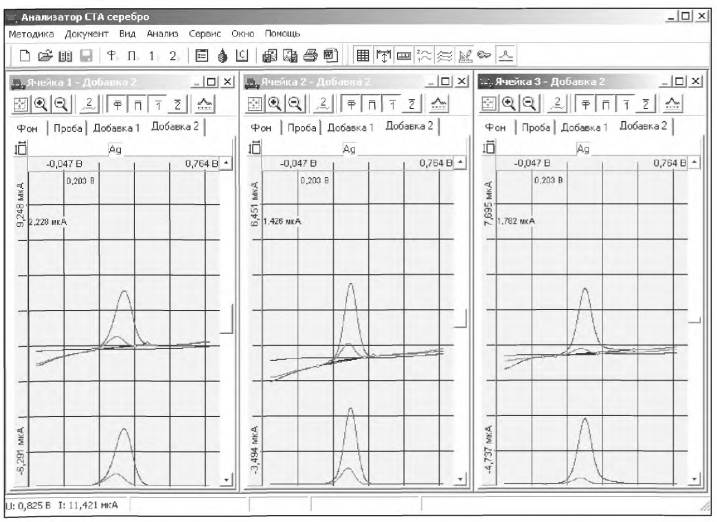


Рисунок В.6 - Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС серебра при определении массовой концентрации серебра

Приложение Г
(информационное)

Выполнение определения массовой концентрации таллия с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен содержать комплект оборудования для определения таллия:

- индикаторный электрод (рабочий) – графитовый;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3, с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- вспомогательный электрод – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/дм^3, с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью от 20 до 25 см^3;
- тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

Г.1 Подготовка графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Г.1.1 В три чистых стаканчика вместимостью от 15 до 20 см^3 с помощью дозатора вносят от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, 0,4 см^3 раствора трилона Б молярной концентрации 0,2 моль/дм^3 и 0,025 см^3 раствора ртути массовой концентрации 2 мг/дм^3.

Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА. Опускают в раствор индикаторные электроды (графитовые), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной заранее методики, в главном меню выбирают пункт «Методика / Открыть» или создают новую методику.

Для создания новой методики в главном меню выбирают пункт «Методика / Новая» и вводят следующие параметры в соответствии с рисунками Г.1, Г.2, Г.3, Г.4.

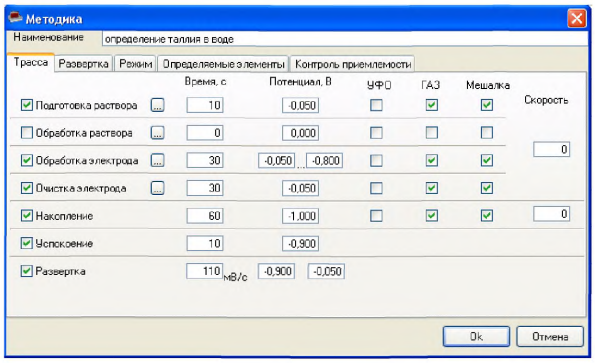


Рисунок Г.1 – Методика

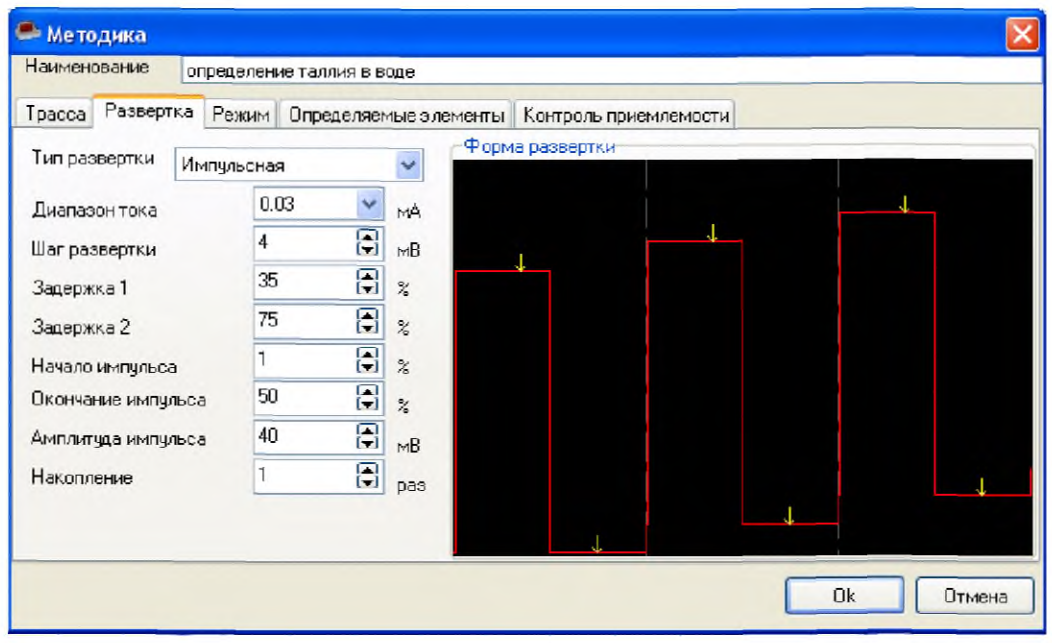


Рисунок Г.2 – Методика

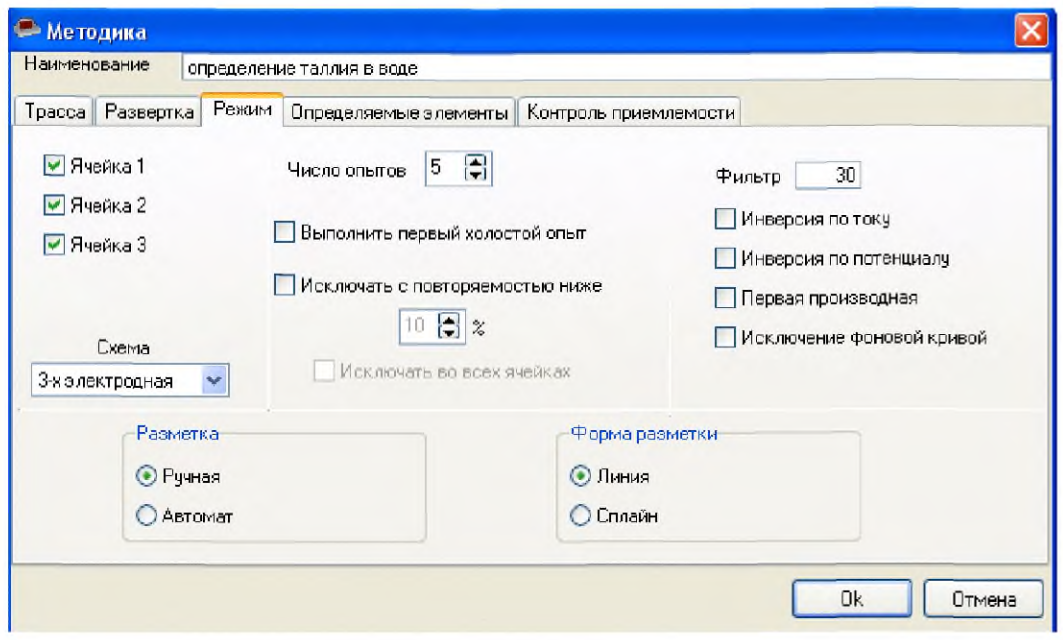


Рисунок Г.3 – Методика

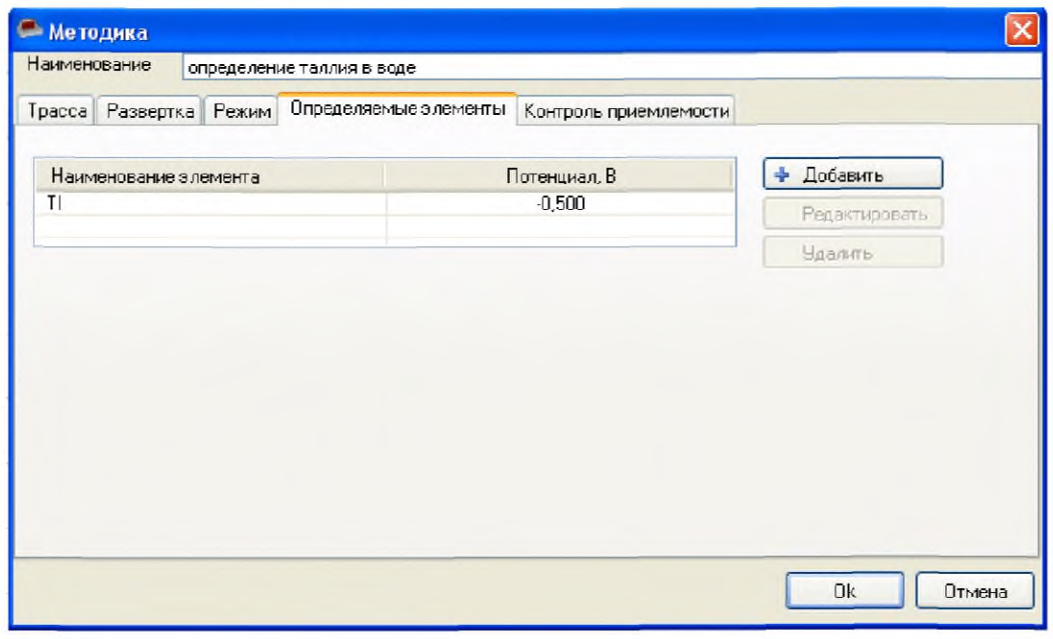


Рисунок Г.4 – Методика

Сохраняют методику в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления.

Г.1.2 Отмывка

Наливают в три стаканчика от 10 до 12 см³ бидистиллированной воды, помещают в электрохимическую ячейку, нажимают на клавиатуре управления ячейки подачу газа «Газ» и перемешивание «Меш», выдерживают в течение времени от 5 до 10 с и меняют воду в стаканчиках на новую порцию бидистиллированной воды. Процедуру повторяют от 3 до 4 раз.

Г.2 Проверка работы графитового электрода по контрольной пробе таллия

Г.2.1 Измерение фона

В чистые стаканчики с помощью дозатора или мерной пипетки наливают 10 $см^3$ наливают фоновый электролит и помещают в электрохимическую ячейку. Опускают электроды. Запускают команду «Анализ фона», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

Г.2.2 Анализ пробы

При помощи дозатора вводят в стаканчики по 0,01 $см^3$ рабочего раствора таллия массовой концентрации 0,5 $мг/дм^3$ (АС-3). Полученный раствор будет являться контрольной пробой с массовой концентрацией таллия 0,0005 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Г.2.3 Измерение пробы с добавкой

При помощи дозатора вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС-3 таллия объемом 0,01 $см^3$ той же концентрации. Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Г.2.4 Расчет массовой концентрации таллия в контрольной пробе

Заполняют таблицу «Количество» в соответствии с рисунком Г.5.

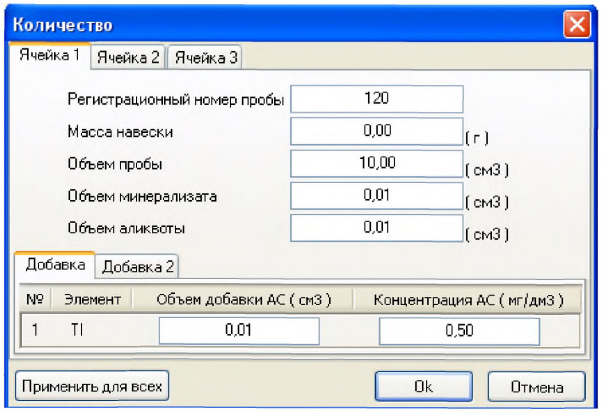


Рисунок Г.4 – Количество

В окне «Результаты измерения сигналов» отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм в соответствии с рисунком Г.5.

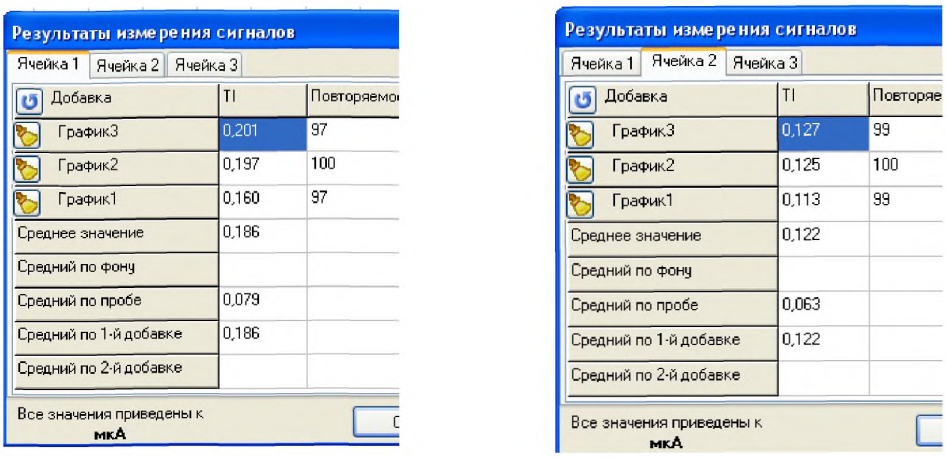


Рисунок Г.5 - Результаты измерения сигналов

На панели управления нажимают кнопку «Окно просмотра результата анализа» в соответствии с рисунком Г.6.

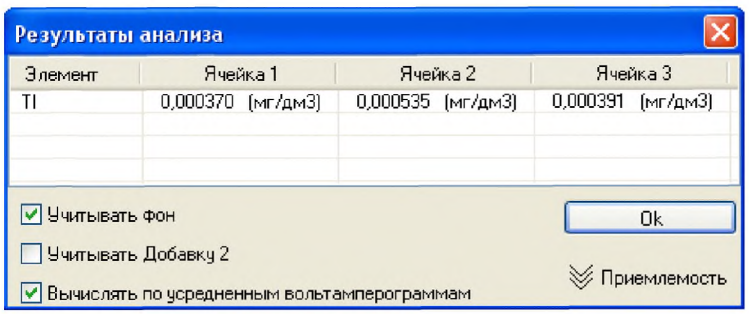


Рисунок Г.6 - Результаты измерения сигналов

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями в ячейках не превышает 30 %, графитовые электроды считают пригодными к работе.

Если расхождение между результатами в ячейках составляет более 30%, графитовый электрод зачищают на фильтровальной бумаге, 3 – 4 раза ополаскивают бидистиллированной водой и повторяют операцию по Г.2.

Г.3 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание таллия

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

Г.3.1 Измерение фона

В чистые стаканчики наливают фоновый электролит и помещают в электрохимическую ячейку. Опускают электроды. Запускают команду «Анализ фона», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых». Стаканчики убирают.

Г.3.2 Измерение пробы

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы», помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды. Запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

Г.3.3 Измерение пробы с добавкой

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки от 0,01 до 0,02 $см^3$ рабочего раствора таллия массовой концентрации 0,5 $мг/дм^3$ (АС-3) или другой АС в зависимости от предполагаемой концентрации таллия в пробе, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза. Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

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

Г.3.4 Вычисление массовых концентраций элемента

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку «Окно просмотра результатов анализа» в главном окне на панели управления.

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

Г.3.5 Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт «Документ / Сохранить в архиве».

Для печати вольтамперных кривых нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт «Документ / Печать графиков». Пример вольтамперных кривых показан на рисунке Г.7.

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола по существующему шаблону отчета. Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

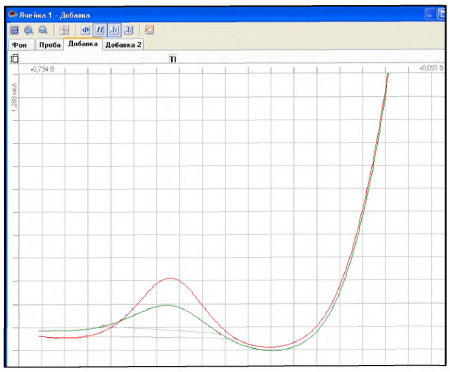


Рисунок Г.7 - Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов таллия в пробе и в пробе с добавкой АС таллия

Библиография

[1] Технический регламент «Общие требования к пожарной безопасности» утвержденный Постановлением Правительства Республики Казахстан от 16 января 2009 г № 14.

[2] Технический регламент «Требования к безопасности пожарной техники для защиты объектов» утвержденный Постановлением Правительства от 16 января 2009 г № 16.

[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[5] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 502:543.3:543.552.054.1:006.034 **МКС 13.060.20, 13.060.30**

Ключевые слова: определение таллия, определение селена, определение серебра, вода питьевая, вода природная, вода сточная, метод инверсионной вольтамперометрии.

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru